Band 143 September 1955 Heft 2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER,** München

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY NOV. 4 '55

INHALT

Einladung der Kolloid-Gesellschaft zur Hauptversammlung 1955 65

Aus dem Chemischen Institut der Osaka Universität und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)
Saito, S., Koagulation und Peptisation von Polyelektrolytlösung durch Detergent-Ionen. I (mit 10 Abb.) 66

Aus dem Karolinen-Kinderspital der Stadt Wien (Vorstand: Prof. Dr. A. Solé)
Solé, A., Die Rhythmik im Influenzstagogramm (mit 15 Abb.) 73

Aus dem Institut für Anorganische Chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien
Eipeltauer, E. und G. Jangg, Über die Beziehung zwischen Viskosität und Zusammensetzung binärer Natriumsilikatgläser II (mit 8 Abb.) 83

Pawlowski, J. (Leverkusen), Einige Bemerkungen zu verschiedenen Fragen der Rheologie 92

Antropoff, A. v. (Bonn), Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken [VIII. Adsorption und „e-Satz" von Boltzmann-Eucken . 98

Aus dem Government Chemical Industrial Research Institute Hatagaya, Shibuya-ku, Tokyo (Japan)
Suzuki, S., Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Rauch von $CdCl_2$ und $CdBr_2$ (mit 3 Abb.) 103

Thiele, H. und G. Andersen (Kiel), Ionotrope Gele von Polyuronsäuren [Zu den Bemerkungen von G. Schuur (Delft)] . . 105

Tagungsbericht

Lange, H. (Düsseldorf), Bericht über die Diskussionstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie in Ludwigshafen a. Rh. am 28. und 29. Oktober über Grenzflächenaktive Stoffe 106

Bücherbesprechungen 108

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 110

Referate 111

Berichtigung

Fritz, W. und H. Kroepelin (Braunschweig), „Bemerkungen zum Problem der Viskositätsmessungen bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten" [Kolloid-Z. **140**, 149 (1955)] . . . 128

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 143 | September 1955 | Heft 2

Hauptversammlung 1955

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft e. V.** ladet hiermit die Mitglieder der Gesellschaft sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur

17. wissenschaftlichen Arbeitstagung.

Die Tagung findet statt in **Bad Oeynhausen am 21./22. Oktober 1955** (Nähe Hannover, D-Zug-Station sowie Autobahn-Abfahrt)

Vorläufiges Vortragsprogramm:

R. Bartunek *(Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Forschung Abt. Viskose, Oberbruch/Rhld.):*
Über den wechselnden Gehalt der Natronlaugen an NaOH-Hydraten und die Ausbildung verschiedenartiger Röntgendiagramme in Natroncellulosen

C. Bezemer und N. Schwarz *(Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam):*
Ein neues Verteilungsgesetz für die Tropfengröße in Emulsionen

H. L. Booij *(Biochemisches Institut der Universität Leiden):*
Die Rolle der Coulomb-Kräfte bei serologischen Reaktionen

D. Bourgoin und M. Joly *(Institut Pasteur, Service de Chimie-Physique, Paris):*
Neue Untersuchungen über den Mechanismus der Gelbildung

A. Buzágh *(Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Loránd-Eötvös-Universität Budapest)*
Über den Einfluß des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit der Gele

D. G. Dervichian *(Institut Pasteur, Laboratoire de Chimie-Physique, Paris):*
Adsorption in wäßrigen Phasen und van der Waals'sche Kräfte

A. Dobry-Duclaux *(Institut de Biologie Physico-Chimique, Fondation Edmond de Rothschild, Paris):*
Beitrag zur Kenntnis der Aktivität in kolloiden Lösungen

J. L. von Eichborn *(Karlsruhe i. B. und Landmaschineninstitut der Universität Göttingen):*
Partikelradien in den Theorien der Koagulation und der Zähigkeit von Aerosolen

R. Griessbach und A. Richter *(Farbenfabriken Wolfen Kr. Bitterfeld):*
Ionenaustauscher als kolloide Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe

E. Jenckel *(Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen)*
Über die elektrische Leitfähigkeit und die Selektivität eines Anthranilsäure enthaltenden Ionenaustauschers

J. Juilfs *(Textilforschungsanstalt Krefeld, Abteilung Physik):*
Dichte und Struktur von Fasern

G. Langhammer *(Physikalisch-chemisches Institut der Universität Leipzig)*
Thermodiffusion in Lösungen hochmolekularer Stoffe

K. H. Maier *(Wissenschaftliche Abteilung der Membranfiltergesellschaft Göttingen)*
Aerosol-Filtration mit Hilfe von Membranfiltern

E. Matijević *(Institut für physikalische Chemie der Universität Zagreb):*
Über die Fällungserscheinungen des Bariumsulfats in gemischten Lösungsmitteln

F. Patat *(Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule München):*
Probleme der Polymerisationskinetik

W. Scheele *(Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover):*
Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Verbindungen der Thiuramreihe

Th. G. F. Schoon *(Jajasan Penjelidiken Dan Pemakaian Karet, ehedem Indonesisches Institut für Kautschukforschung, Boger/Indonesien):*
Sekundäre Teilchen als Bauprinzip der dispergierten Phase in kolloiden Systemen

J. Schulman, R. B. Waterhouse und J. A. Spink *(The University, Cambridge, Ernest Oppenheimer Lab., Department of Colloid Science):*
Adhesion of Amphipathic Molecules to Solid Surfaces

J. Stauff *(Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.):*
Denaturierung der Proteine

Die Einladungen zur Tagung werden demnächst versandt.

Aus dem Chemischen Institut der Osaka Universität und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)

Koagulation und Peptisation von Polyelektrolytlösung durch Detergent-Ionen. I

Von Shuji Saito

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 27. April 1955)

Im allgemeinen ist es bekannt, daß Hydrosole bei Zusatz von oberflächenaktiven Ionen entgegengesetzter Ladungen koagulieren und ausfallen, durch weiteren Zusatz jedoch wieder peptisiert werden (1—3). Ähnliche Erscheinungen wurden außer an obigen Beispielen auch bei den Wechselwirkungen zwischen Detergentien*) (4), Polyelektrolyten (5), Proteinen (6) entgegengesetzter Ladungen und zwischen Antigen-Antikörper (7) usw. beobachtet. Die Wirkung ist in allen Fällen vom Mengenverhältnis der betreffenden Substanzen abhängig.

Bei der Wechselwirkung zwischen anionischen Polyelektrolyten und kationischem Detergent sollte man Gleiches erwarten, wobei besonders der Einfluß der Struktur von Detergent interessiert, weil die Wechselwirkung zwischen Detergent-Ionen und nicht-ionischen synthetischen Kettenpolymeren nicht nur vom polaren Teil, sondern auch vom ionischen Teil des Detergent-Ions abhängt (8).

Die Koagulation gelöster Polyelektrolyten bzw. deren Peptisation durch Detergent-Ionen wird angesehen als Änderung des Lösungszustandes des Polyelektrolyten durch Adsorption von Detergent an das Polymere.

Um dieses Verhalten klar zu stellen, habe ich die Zusammenhänge zwischen der adsorbierten Menge und dem Lösungszustand des Polyelektrolyten untersucht.

I. *Versuchsmaterialien*

Polyacrylsäure (abgekürzt *PAS*) (Probe A und B) ist ein Produkt aus dem Untersuchungslaboratorium der Toa Gosei Kagaku GmbH. in Nagoya. Die Polymerisationsgrade sind unbekannt, doch ist qualitativ — nach Viskositätsmessung — der Polymerisationsgrad der Probe A kleiner als für B.

*) Detergent = Waschmittel.

Kationische Detergentien sind die Homologe von Alkylamin-Chlorid (Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl und Cetyl, abgekürzt C_8A, $C_{10}A$ usw.) und von Alkyltrimethylammonium-Chlorid (Dodecyl, Cetyl und Octadecyl, abgekürzt $C_{12}T$, $C_{16}T$ und $C_{18}T$).

$C_{12}A$ ist ein Produkt aus dem Untersuchungslaboratorium der Kao Yusi GmbH. in Wakayama und wurde aus dem Alkohol zweimal umkristallisiert. Die freien Amine von C_8A, $C_{10}A$, $C_{14}A$ und $C_{16}A$ sind Produkte von Armour and Company in USA und wurden in alkoholischer Lösung durch überschüssige HCl neutralisiert, und im Vakuum getrocknet. Diese Verfahren wurden zweimal wiederholt.

$C_{12}T$, $C_{16}T$ und $C_{18}T$ sind Produkte aus dem Untersuchungslaboratorium der Nippon Yusi GmbH. in Osaka und wurden durch Dialyse gereinigt. Sie enthalten als Verunreinigung das anorganische Salz NaCl in Mengen unterhalb 0,5 Gewichtsprozenten. Äthylamin-Chlorid und Ammonium-Chlorid sind die Handelsprodukte.

II. *Versuchsmethoden und Ergebnisse*

1. Viskosität und Durchsichtigkeit

Der Lösungszustand eines Kettenpolymeren läßt sich qualitativ am einfachsten durch eine Viskositätsmessung verfolgen. Die Viskosität wurde mit dem Ostwald-Viskosimeter gemessen. Abb. 1, Kurve a zeigt die (η_{sp} — C_D) Beziehung für die Lösung *PAS* (Probe A) in $C_{18}T$, wobei η_{sp} die spezifische Viskosität der *PAS* — $C_{18}T$-Lösung gegenüber der $C_{18}T$-Lösung von gleicher Konzentration ohne *PAS*, und C_D die Konzentration (in mol/lit) des zugesetzten Detergents oder des NaCl darstellt. Diese η_{sp} hat aber keine exakte physikalische Bedeutung, weil der größte Teil des zugesetzten Detergents an dem Polymeren adsorbiert wird, so daß das Lösungsmittel als fast „leer" von Detergent zu betrachten ist. Da aber die Viskosität dieser verdünnten Detergentlösungen fast gleich mit der des reinen Wassers ist, ist die obenerwähnte Annäherung ausreichend.

Die Durchsichtigkeit (Trübung) der Suspension wurde mit einem Elektrophotometer gemessen und wurde in Abb. 1,

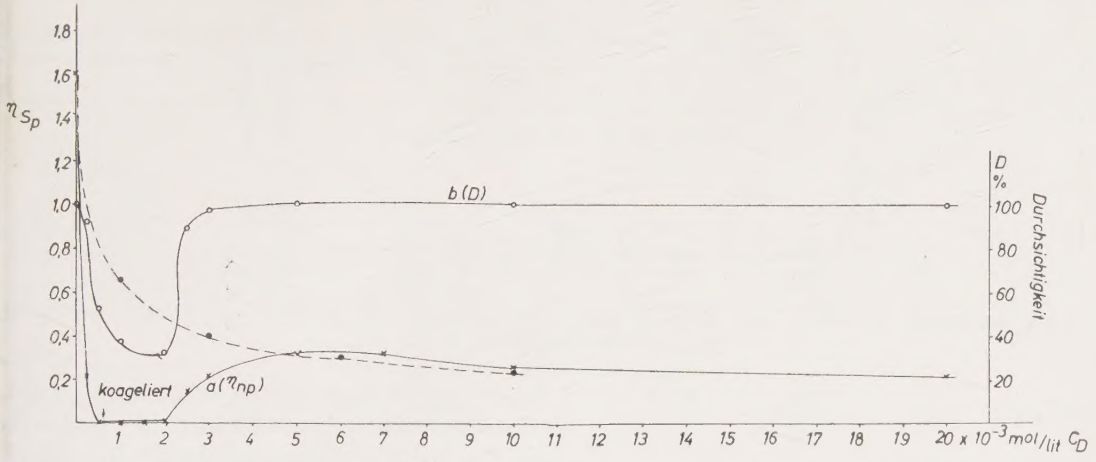


Abb. 1. Die spezifische Viskosität (η_{sp}) bzw. Durchsichtigkeit (D) (Trübung), aufgetragen gegen zugesetzte Detergentkonzentration ($C_{18}T$) für *PAS*-Lösung (Probe A, $C_{PAS} = 0{,}0045$ Gm/L.) bei 30° C. (Die gebrochene Linie: Ordinate: η_{sp} bei NaCl-Zusatz, Abszisse: Konz. von NaCl)

Kurve b als prozentuale Durchsichtigkeit gegen Wasser dargestellt. Wie man aus Abb. 1 erkennt, erniedrigt sich η_{sp} durch Zusatz von $C_{18}T$ steil mit Zunahme der Trübung und völliger Koagulation, um durch noch weiteren $C_{18}T$-Zusatz wieder zu peptisieren. Die peptisierte Lösung ist anfangs trüb, und deren η_{sp} ist fast Null. Die η_{sp}-Werte nehmen aber allmählich zu, erreichen ein Maximum, um dann erneut langsam abzunehmen. Gleichzeitig verschwindet die Trübung, und die Lösung wird schließlich wieder vollkommen klar. Eine ähnliche Erscheinung wird auch für die Homologen des Alkyltrimethylammonium-Chlorid, sowie für verschiedene Neutralisationsgrade von *PAS* beobachtet (Abb. 2 und Tab. 2, 8. Spalte).

Derartige Zunahmen von η_{sp} im peptisierten Zustand treten bei den Homologen von Alkylamin-Chlorid nicht auf. Ebenso verschwindet die Trübung nicht. Abb. 3 zeigt die Wirkung als Alkylamin-Chlorid z. B. von $C_{14}A$ auf *PAS*. Die Tendenz der Wirkung anderer Homologen ist dieselbe. Das Koagulat ist weder durch Ansäuern mit HCl noch durch Erwärmen lösbar.

2. *Koagulations- und Peptisationswerte*

a) Einfluß der Detergentshomologen: Die Abhängigkeiten der Koagulation bzw. Peptisation der *PAS*-Lösung durch Detergentszusatz kommen sehr deutlich zum Ausdruck, wie unten ersichtlich. Der Koagulationswert (C_K) sei die kleinste Konzentration des zugesetzten Detergents, um die *PAS*-Lösung vollkommen zu koagulieren, und der Peptisationswert (C_P) die größte Konzentration von Detergent, um das Koagulat noch im koagulierten Zustand zu halten. C_K bzw. C_P wurden 10 Tage nach dem Zumischen bestimmt.

Tab. 1 und Abb. 4 und 5 zeigen die experimentell bestimmten C_K und C_P für die

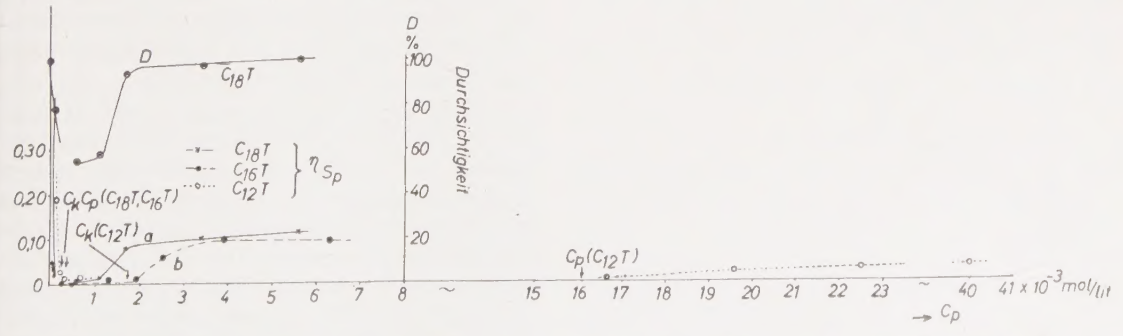


Abb. 2. Die spezifische Viskosität bzw. Trübung gegen zugesetzte Detergentkonzentration (Homologe von Alkyltrimethylammonium-Chlorid) für *PAS*-Lösung (Probe B, $C_{PAS} = 0{,}001$ Gm/lit) bei 30° C

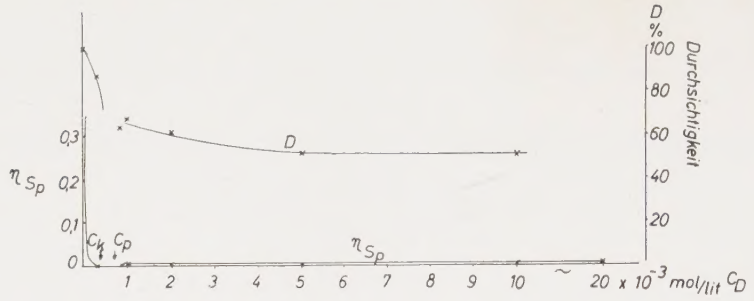


Abb. 3. Die spezifische Viskosität bzw. Trübung gegen Detergentkonz. ($C_{14}A$) für *PAS*-Lösung (Probe B, C_{PAS} = 0,001 Gm/lit) bei 30° C

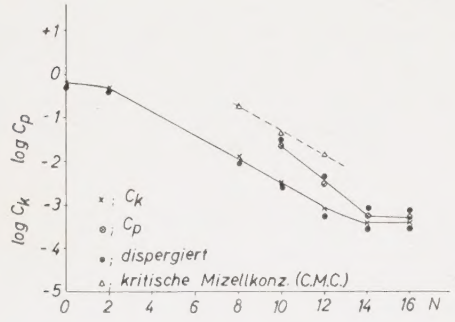


Abb. 4. log C_K bzw. log C_P gegen die Zahl (N) der Kohlenstoffatome im Alkylradikal des Detergents (Homologe von Alkylamin-Chlorid) für *PAS*-Lösung (C_{PAS} = 0,001 Gm/lit) bei 25° C. CMC nach Klevens (14) bei 25° C

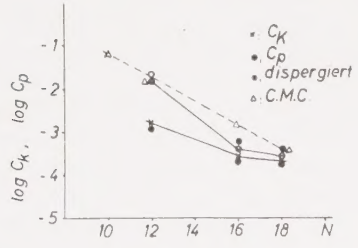


Abb. 5. log C_K bzw. log C_P gegen N (Homologe von Alkyltrimethylammonium-Chlorid) für *PAS*-Lösung (C_{PAS} = 0,001 Gm/lit) bei 25° C. CMC nach Klevens (14) bei 25° C oder 30° C

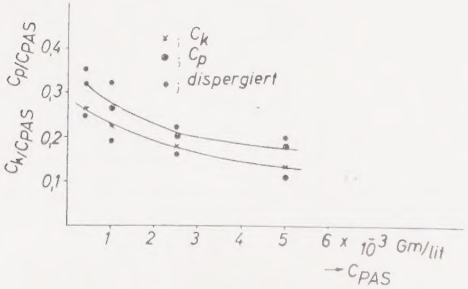


Abb. 6. C_K/C_{PAS} bzw. C_P/C_{PAS} gegen C_{PAS}

Homologen von Alkylamin- und Alkytrimethylammonium-Chlorid. N bedeutet die Zahl der Kohlenstoffatome im Alkylradikal. Das Alkylamin-Chlorid $N = 0$ ist NH_4Cl.

Wie man aus Abb. 4 entnimmt, liegt eine lineare Beziehung vor zwischen log C_K bzw. log C_P und N außer für $N = 0$ und $N = 16$ in der homologen Reihe der Alkylamin-Chloride vor.

b) Einflüsse der Konzentration und Neutralisation der *PAS*-Lösung: Im Maße, wie die Dissoziation einer Polyelektrolytlösung von ihrer Konzentration sowie dem Neutralisationsgrad abhängt, müssen sich C_K und C_P ändern. Wie aus Abb. 6 ersichtlich, nehmen die Verhältnisse C_K/C_{PAS} und C_P/C_{PAS} bei $C_{18}T$-Zusatz mit wachsender *PAS*-Konzentration (C_{PAS} in Grundmol/Liter, abgekürzt Gm/lit) ab.

Bei der Koagulation bzw. Peptisation handelt es sich um die adsorbierten Mengen des zugesetzten Detergents im Koagulat (siehe weiter unten). Tab. 2 gibt diese adsorbierten Mengen $C^a{}_K$ und $C^a{}_P$ anstelle der gesamten zugesetzten Konzentration (C_K, C_P), für verschiedene Konzentrationen und Neutralisationsgrade von *PAS*-Lösung wieder. $C^a{}_K$, $C^a{}_P$ sind, anstatt in absoluten Werten, zweckmäßig als Differenz der zugesetzten Detergentkonzentration und der übrigbleibenden Detergentkonzentration (mol/lit) auszudrücken.

c) Die adsorbierten Mengen Detergent an das Polymere bei Koagulation und Peptisation: Die adsorbierten Mengen $C^a{}_K$, $C^a{}_P$ von Detergent an das koagulierte Polymere werden aus der Oberflächenspannung (σ) des Serums der koagulierten Sole berechnet, verglichen mit der (σ — C_D)-Kurve der „reinen" Wasser-Detergentlösungen hauptsächlich im steilen Teil unter der Annahme, daß dieses

Tabelle 1

Detergentkonzentration, zugesetzt bis zur Koagulation bzw. Peptisation der Polyacrylsäure (0,001 Gm/lit) bei 25° C.

	C_K	C^a_K	C^a_K/C_{PAS}	C_P	C^a_P	C^a_P/C_{PAS}	$(C^a_P-C^a_K)/C_{PAS}$
Homologe von Alkylamin-Chlorid.							
NH_4Cl	0,6			nicht peptisiert			
$C_2H_5NH_3Cl$	0,5						
$C_8H_{17}NH_3Cl$	0,015	0,01	10				
$C_{10}H_{21}NH_3Cl$	0,0035	0,0025	2,5	0,022			
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	0,0008	0,0006	0,6	0,0030	0,0022	2,2	1,6
$C_{14}H_{29}NH_3Cl$	0,00040	0,00036	0,4	0,00065	0,00055	0,6	0,2
$C_{16}H_{33}NH_3Cl$	0,00040	0,00039	0,4	0,00052	0,00050	0,5	0,1
Homologe von Alkyltrimethylammonium-Chlorid.							
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$	0,0017	0,0015	1,5	0,016			
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$	0,00022	0,00021	0,2	0,00043	0,00035	0,35	0,15
$C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Cl$	0,00022	0,00021	0,2	0,00030	0,00026	0,26	0,05

C_K: Koagulationswert (mol/lit)
C_P: Peptisationswert (mol/lit)
C^a_K, C^a_P: Adsorptionsmenge in Koagulation und Peptisation (mol/lit siehe Text).
C_{PAS}: Polyacrylsäure-Konzentration (Gm/lit)

Tabelle 2

Adsorbierte Menge (C^a_K, C^a_P) von $C_{18}T$ und Viskosität der Polyacrylsäurelösung bei verschiedenen C_{PAS} und Neutralisationsgraden bei 25° C

C_{PAS}	η_{sp}/C_{PAS}	C^a_K	C^a_K/C_{PAS}	$\frac{(C^a_K/C_{PAS})}{(\eta_{sp}/C_{PAS})}$	C^a_P	$\frac{C^a_P - C^a_K}{C_{PAS}}$	C_s
),0004	1080	0,00011	0,275	$2{,}5\times10^{-4}$	0,00013	0,05	
),0010	1010	0,00021	0,210	2,1	0,00026	0,05	
),0025	770	0,00044	0,176	2,3	0,0005	0,03	
),0050	560	0,0007	0,140	2,5	0,0009	0,04	
Neutralisationsgrad (NaOH) . $C_{PAS} = 0{,}001$							
0%	1010	0,00021	0,21	2,1	0,00026	0,05	0,0017
0	1240	0,00025	0,25	2,0	0,00028	0,03	0,0025
0	1420	0,00030	0,30	2,1	0,00034	0,04	0,002
0	2100	0,00053*)	0,53*)	2,5*)			0,0025
0	1720	0,0006*)	0,60*)	3,5*)			> 0,01

C_s: Die zugesetzte $C_{18}T$-Konzentration (mol/lit), in welcher das Sol im peptisierten Zustand wieder vollkommen durchsichtig „solubilisiert" wird.

*) Siehe Text.

durchsichtige Serum keinen *PAS*-Detergentkomplex mehr enthält. Diese Annahme ist für die Wechselwirkung von Gelatine und Detergent erwiesen (2).

Die Oberflächenspannung wurde mit einem Du-Nouy-Tensiometer bei 25° C nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt. Abb. 7 zeigt die (σ — C_D)-Kurven z. B. für verschiedene $C_{18}T$-*PAS*-Systeme. Vor Koagulation sind die Oberflächenspannungen der Gemische nur wenig höher als die der „reinen" Detergentlösung, und im Koagulationsbereiche nimmt die Oberflächenspannung des Serums steil zu. Besonders bei $C_{18}T$ ist die Oberflächenspannung des Serums beinahe gleich der des reinen Wassers. Das bedeutet, daß der zugesetzte $C_{18}T$ fast vollkommen an das koagulierte *PAS* adsorbiert ist. Im Peptisationsbereich nehmen die Oberflächenspannungen ab. Also ergibt sich im Koagulationsbereiche für die (σ — C_D)-Kurve ein Maximum. Die Koagulationswerte C_K wurden jeweils aus diesem Maximum der (σ — C_D)-Kurven bestimmt.

Wie Abb. 7 zeigt, wird bei der Koagulation fast das gesamte zugesetzte $C_{18}T$ auf das *PAS* adsorbiert. Die Adsorption unterhalb C_K wurde durch Gleichgewichtsdialyse bei 4° C und 40° C gemessen. Das Meßgerät ist dasselbe wie in der vorangehenden Mitteilung beschrieben (9). Die Zellophanmembranen für Dialyse wurden durch langdauerndes Durchspülen von

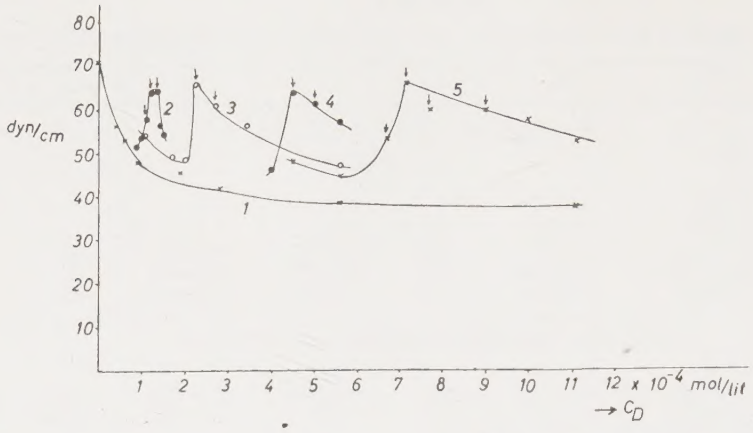


Abb. 7. Die Oberflächenspannung (σ) gegen $C_{18}T$-Konz. bei verschiedenen *PAS*-Konzentrationen für 25° C. Kurve 1: $C_{PAS} = 0$. Kurve 2: $C_{PAS} = 0{,}0004$ Gm/lit. Kurve 3: $C_{PAS} = 0{,}001$ Gm/lit. Kurve 4: $C_{PAS} = 0{,}0025$ Gm/lit. Kurve 5: $C_{PAS} = 0{,}005$ Gm/lit.(↓ bedeutet die Koagulation)

warmem Wasser gereinigt. Durch die Vorversuche wurde bestätigt, daß die Adsorption des $C_{18}T$ an die Membran vernachlässigt werden kann. Aus den Oberflächenspannungen der Dialysate (gemessen bei 25° C) werden die nichtadsorbierte, restliche $C_{18}T$-Konzentration bestimmt (Abb. 8). Die hohe Oberflächenspannung im Dialysat bedeutet starke Adsorption von Detergent an Polymeres. Daraus folgt, daß die zugesetzten $C_{18}T$ schon unterhalb C_K fast vollständig an *PAS* adsorbiert werden und die Adsorption bei 4° C etwas stärker als bei 40° C ist.

Da bei den hohen Neutralisationsgraden (30 und 50%) mit NaOH die Koagulation durch $C_{18}T$ nicht deutlich zu beobachten war, wurden C_K und $C^a{}_K$ annäherungsweise vom groben Maximum der ($\sigma - C_D$)-Kurve bestimmt (in Tab. 2 gekennzeichnet mit *).

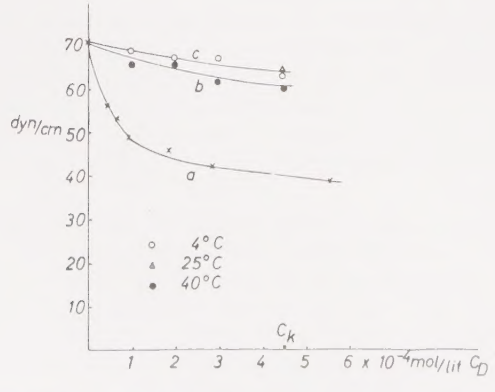


Abb. 8. Die Oberflächenspannung (σ) des Dialysats gegen $C_{18}T$-Konzentration. a) $C_{PAS} = 0$, b) $C_{PAS} = 0{,}0025$ Gm/lit bei 40° C, c) $C_{PAS} = 0{,}0025$ Gm/lit bei 4°C

III. *Diskussion*

1. *Über Koagulation:* Die Adsorption in einer homologen Reihe wächst mit der Länge des Alkylradikals regelmäßig an (10). Wie schon diskutiert (8), adsorbieren Kettenpolymere wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon bzw. Polyvinylformal (11) usw. die geeigneten Detergentionen durch Ion-Dipolkräfte, sowie durch die apolaren van der Waalsschen Kräfte zwischen Hauptkette des Polymeren und Alkylradikal des Detergent-Ions.

Nach dem Ergebnis der Koagulationsversuche (Tab. 1, Abb. 4 und 5) weichen die Koagulationswerte von NH_4Cl ($N = 0$) oder $C_2H_5NH_3Cl$ ($N = 2$) von den oberflächenaktiven Homologen ($N > 8$) so stark ab, daß der Koagulationsmechanismus für diese zwei Gruppen verschieden sein dürfte. Aus der linearen Beziehung zwischen log C_K und N außer für die beiden extremen Homologen (Abb. 4) möchte man offensichtlich entnehmen, daß für diese Koagulation die Adsorption der Detergent-Ionen auf das *PAS*-Molekül besonders bedeutsam ist.

Die Koagulation von Polyelektrolytlösung durch einfache Salze tritt durch den Aussalzeffekt ein, wohingegen die Koagulation derselben durch Detergent-Ionen entgegengesetzter Ladungen als Ladungsneutralisation und Hydrophobisierung des Polyelektrolytmoleküls durch Adsorption von Degergent-Ionen, die auf elektrostatische und van der Waalssche Anziehungskräfte zwischen beiden Substanzen zurückzuführen ist, erklärt wird. Die dadurch verursachte intramolekulare Anziehung ruft

die Viskositätserniedrigung, und die intermolekulare Anziehung die Koagulation hervor. Dieser Mechanismus wird durch die Tatsache bekräftigt, daß das ausgeschiedene Koagulat in Benzol löslich ist.

Die Stabilität des Polyelektrolyt-Detergentkomplex-Sols (PD-Komplex) ist von der van der Waalsschen Anziehungskraft zwischen den Alkylradikalen der adsorbierten Detergentien und von der elektrostatischen Abstoßungskraft zwischen den gleichnamigen Ladungen der adsorbierten, aber nicht blockierten Detergent-Ionen abhängig. Jedoch wirkt bei der Anziehung zwischen PD-Komplexteilchen nur ein Teil der Alkylradikale der gesamten adsorbierten Detergent-Ionen mit. Der Rest wird zur Bildung des intramolekularen Komplexteilchens verbraucht. Außerdem ist, da die unblockiert übrigbleibenden elektrischen Ladungen auf der Komplexteilchen unbekannt sind (vgl. die Verhältnisse bei Mizellbildung (12)), die Formulierung des analytischen Ausdrucks für diese Stabilität nicht einfach.

Die Werte C_K oder $C^a{}_K/C_{PAS}$ sind sehr verschieden, sowohl je nach Länge der Detergentionen (Tab. 1, die 4. Spalte), als auch je nach Konzentration C_{PAS} (Abb. 6 Tab. 2). Die Länge von $C_{18}T$ z. B. ist ungefähr 10mal größer als die des Grundmoleküls von *PAS*. Angenommen also, daß im einfachsten Falle bei der Koagulation ein *PAS*-Molekül $C_{18}T$-Moleküle schnurförmig, parallel und längsgestreckt bis zur völligen Bedeckung adsorbieren würde, sollte der Wert $C^a{}_K/C_{PAS} = 0{,}1$ sein. Wie unten erwähnt werden wird, vergrößert sich $C^a{}_K/C_{PAS}$ proportional mit der Größe der *PAS*-Moleküle in Lösung. Da die erhaltenen $C^a{}_K/C_{PAS}$ größer als 0,1 sind (Tab. 2, die 4. Spalte), müssen wir schließen, daß bei der Koagulation ein Teil der adsorbierten $C_{18}T$-Moleküle an dem *PAS*-Molekül übereinander haften. Solche Übereinanderlagerung wird mit der abnehmenden Alkyllänge größer, und die Adsorptionsschicht an das *PAS*-Molekül wird also ungeordneter. Bei der Aussalzung (d. h. N gleich 0) ist also sicher ein großer Wert für $C^a{}_K/C_{PAS}$ zu erwarten.

Das obige Resultat widerspricht dem Ergebnis von Pankhurst an Gelatine (2): Er wies darauf hin, daß die adsorbierte Detergentmenge (Homologe von Alkylsulfat) an Komplexteilchen bei maximalem Niederschlag für Werte von N zwischen 10 und 18 dieselbe ist. Beim Beginn der

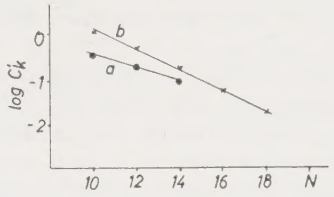


Abb. 9. Detergentkonzentration bei Abscheidungsbeginn (C'_K) gegen N für Gelatine (berechnet aus Daten von Pankhurst (2). a) p_H 1,5, salzfrei, b) p_H 5,5 mit 1 Mol NaCl

Abscheidung von Gelatine ist jedoch eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der zugesetzten Detergentkonzentration und N zu finden (Abb. 9).

Wenn eine geeignete Menge von Dodecylsulfat zu *PAS*-Lösung zugesetzt wird, so ist qualitativ auf eine Komplexbildung zu schließen (13), doch koaguliert die Lösung nicht. Dies mag deshalb sein, weil die adsorbierte Menge vermutlich sehr gering ist, und weil keine Ladungsneutralisation stattfindet, sondern sich das *PAS* so verhält, als ob durch diese Adsorption ihr Dissoziationsgrad scheinbar vergrößert wird.

2. *Über Peptisation:* Durch Detergentzusatz einmal koaguliertes Sol peptisiert durch überschüssigen Zusatz wieder. Keine Peptisation ergibt sich mit dem oberflächeninaktiven Äthylamin-Chlorid oder dem schwach oberflächenaktiven Octylamin-Chlorid (Abb. 4). Diese Erscheinung ist folgendermaßen zu verstehen: Die elektrisch neutralisierte, hydrophobe Oberfläche des Koagulates wird durch Adsorption überschüssiger Detergent-Ionen elektrisch umgeladen und wird auch hydrophil. Diese Erklärung gilt auch für die Wechselwirkung zwischen Detergention und Polyelektrolyt. Abb. 4 liefert eine lineare Beziehung zwischen log C_P und N außer für $N = 16$. Solche Unregelmäßigkeit bei großem N für Koagulation bzw. Peptisation wird auch für Alkyltrimethylammonium-Chlorid erwartet (Abb. 5). Im allgemeinen zeigen die Homologen von einer Detergentart in ihrer kritischen Mizellkonzentration (CMC) Regelmäßigkeit (14). Wie aus Abb. 4 und 5 ersichtlich ist, liegen die Werte C_K und C_P alle unterhalb der CMC, doch liegt die CMC von $C_{18}T$ der C_K bzw. C_P sehr nahe. Die erwähnte Unregelmäßigkeit kommt also vermutlich daher, daß sich die Aktivität der Detergent-Ionen ($C_{18}T$, $C_{14}A$) in der Nähe von C_K und C_P durch den Polyelektrolytzusatz stark vermindert.

Bei den Homologen von Alkylamin-Chlorid ist die peptisierte Suspension milchblau und $\eta_{sp} = 0$ (Abb. 3), d. h. die PD-Komplexe sind im fest geknäuelten Zustand dispergiert, während für die Homologen von Alkyltrimethylammonium-Chlorid die Suspensionen $\eta_{sp} > 0$ zeigen und vollkommen durchsichtig sind (Abb. 1 und 2), also wird hier das *PAS* „solubilisiert". Die geringe Zunahme in η_{sp} muß jedoch wesentlich sein, da η_{sp}/C_{PAS} infolge der sehr geringen Werte von C_{PAS} einen hohen Wert ergibt. Man kann also schließen, daß bei der Peptisation das Komplexkoagulum (*PAS*-Alkyltrimethylammonium-Chlorid) nicht nur einfach dispergiert wird, sondern jedes einzelne Teilchen intramolekular entknäuelt wird.

Derartig unterschiedliche Wirkungen der beiden Detergentarten wurden bereits in den Wechselwirkungen für Polyvinylalkohol bzw. Polyvinylazetat beobachtet, ohne daß bisher eine endgültige Erklärung gegeben werden konnte (15).

Abb. 10 stellt die Beziehung (η_{sp}/C_{PAS} gegen C_{PAS}) dieser „solubilisierten" *PAS*-Lösung dar, bei konstant gehaltenem Verhältnis (C_D/C_{PAS}). Die Kurve zeigt keine polyelektrolytische Konzentrationsabhängigkeit, wie sie bei der Wechselwirkung zwischen Detergent-Ionen und nicht-ionischen Kettenpolymeren zu erkennen ist (8). Der flache Teil der Kurve ähnelt einer normalen Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität einer Polymerenlösung. Also ist in der Entknäuelung dieser „solubilisierten" *PAS* der Effekt der intramolekularen Coulomb-Abstoßung durch die adsorbierten Detergent-Ionen nicht deutlich zu bemerken. Es mag dies vielleicht deshalb sein, weil die Desorption von Detergent-Ionen von „solubilisierten" Polymeren leicht durch Verdünnung geschieht.

Die Werte von

$$C^a{}_P/C_{PAS} \text{ bzw. } C^a{}_P - C^a{}_K/C_{PAS}$$

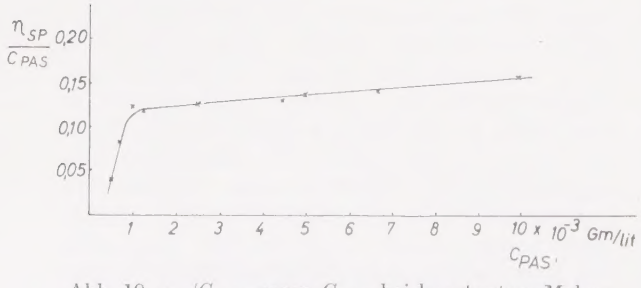


Abb. 10. η_{sp}/C_{PAS} gegen C_{PAS} bei konstantem Molverhältnis ($C_D/C_{PAS} = 5{,}6$)

vergrößern sich wie bei der Koagulation mit abnehmender Zahl N. Aus Tab. 1 entnimmt man, daß die adsorbierte Menge $C^a{}_P - C^a{}_K/C_{PAS}$, die ein *PAS*-Molekül vom Koagulationsbeginn bis zur Peptisation aufnimmt, in vielen Fällen etwas geringer ist als die adsorbierte Menge an das *PAS*-Molekül bis zur Koagulation ($C^a{}_K/C_{PAS}$). Das gilt vermutlich deswegen, weil die effektive Dimension des PD-Komplexes kleiner ist als die des *PAS*-Moleküls in der wässerigen Lösung.

3. *Über die Koagulation und Peptisation in verschiedenen PAS-Lösungen:* Die molekulare Dimension eines Polyelektrolyten in Lösung ist abhängig von seinem Dissoziationsgrade, z. B. von der Konzentration und dem Neutralisationsgrad des Polymeren. Im allgemeinen erweist $[\eta]$ oder praktisch die reduzierte Viskosität in verdünnter Polymerenkonzentration sich als ein Maß der relativen Dimension des Polymeren in der Lösung (16).

Nun variieren C_K und $C^a{}_K$ bei demselben Detergent ($C_{18}T$) mit C_{PAS} oder Alkali-Neutralisationsgrad (Abb. 6 und Tab. 2), aber das Verhältnis $(C^a{}_K/C_{PAS})/(\eta_{sp}/C_{PAS})$ ist, mindestens für $C_{18}T$, konstant (Tab. 2, die 5. Spalte), in anderen Worten, die reduzierten Koagulationswerte ($C^a{}_K/C_{PAS}$) in verschiedenen Lösungszuständen von Polymeren sind annäherungsweise proportional zur Dimension des Polymeren in der Lösung.

Auch die Werte von $C^a{}_P$ sind bei gleichem Detergent ($C_{18}T$) von der Konzentration und dem Neutralisationsgrad des *PAS* abhängig (Tab. 2), aber die Werte für $(C^a{}_P - C^a{}_K)/C_{PAS}$ stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein (die 7. Spalte). Daraus ist ersichtlich, daß durch Zusatz von Detergent koagulierte PD-Komplexteilchen für verschiedene Konzentrationen C_{PAS} und Neutralisationsgrade gleiche Menge Detergent-Ionen zur Peptisation adsorbieren, d. h. der koagulierte bzw. peptisierte Zustand des Komplexteilchens ist unter derart verschiedenen Bedingungen derselbe.

Für verschiedene Neutralisationsgrade und bei gleichen C_{PAS} sind die Detergentkonzentrationen C_S, bei welchen die Trübung verschwindet, nämlich die „Solubilisation" beginnt, ungefähr gleich (die 8. Spalte). C_S zeigt aber für 50% Neutralisation einen sehr hohen Wert. Dies dürfte vermutlich auf sehr starke Wechselwirkungen zurückzuführen sein.

Den Herren Prof. Dr. N. Sata und Prof. Dr. B. Tamamusi (Universität Tokyo) möchte ich für ihre wertvolle Unterstützung und ihr reges Interesse an der vorliegenden Arbeit bestens danken.

Den Herren M. Okuyama und S. Hosomi bin ich für zahlreiche Anregungen und Hinweise und den Herren Prof. Dr. B. Tamamusi, Y. Senoh und S. Suzuki für die Überlassung der Versuchsmaterialien zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

1. Die wässerige Lösung von Polyacrylsäure koaguliert bzw. peptisiert je nach der Konzentration von zugesetzten kationischen Detergent-Ionen. Für die Wirkung der Substanzen der homologen Reihe von Alkylamin-Chlorid für eine bestimmte Polymerenkonzentration ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen von Koagulations- bzw. Peptisationswert und der Zahl der Kohlenstoffatome im Alkylradikal, außer für hohe Homologe.

2. Bei Peptisation durch Alkyltrimethylammonium-Chlorid streckt sich ein Polyacrylsäuremolekül fadenförmig, während es sich durch Alkylamin-Chlorid fest knäuelt.

3. Die adsorbierte Menge von Detergent-Ionen an das Polymer bei Koagulation und Peptisation nimmt mit wachsendem Alkylradikal ab.

4. Koagulation bzw. Peptisation treten unter gleichen Bedingungen auf, trotz verschiedener Lösungszustände der Polyacrylsäure, wie Konzentration und Neutralisationsgrad.

Schrifttum

1a) Kuhn, R. und Mitarbeiter, Chem. Ber. **73**, 1080 (1940).

1b) Tamamusi, B., Rev. mod. Colloid Sci. **1**, 63 (1947) (japanisch).

2) Pankhurst, K. G. A., Surface Chemistry S. 109 (London 1949).

3) Elkes, J. und J. B. Finean, Ebenda, S. 281.

4) Lambert, J. M., J. Colloid Sci. **2**, 479 (1947).

5) Fuoss, R. M. und H. Sadek, Science **110**, 552 (1949).

6a) Oncley, J. L., E. Ellenbogen, D. Gitlin und F. R. Gurd, J. Phys. Chem. **56**, 85 (1952).

6b) Morawetz, H., W. L. Hughes, Ebenda, **56**, 65 (1952).

7) Haurowitz, F., Chemistry and Biology of Proteins, S. 291 (New York 1950).

8) Saito, S., Kolloid-Z. **137**, 98 (1954), Berichtigung Kolloid-Z. **142**, 192 (1955).

9) Saito, S. und H. Okuyama, Ebenda, **139**, 150 (1954).

10) Claesson, S., Ark. Kemi. Miner. Geol. **23**, A no. 1 (1947).

11) Saito, S., nicht publiziert. Auch unabhängig von T. Isemura und Y. Kimura, J. Polym. Sci. **16**, 91 (1955).

12) Philippoff, W., Disc. Farad. Soc., **11**, 96 (1951).

13) Saito, S., Kolloid-Z., **137**, 92 (1954).

14a) Klevens, H. B., J. Phys. Colloid Chem. **52**, 130 (1948).

14b) Klevens, H. B., J. Amer. Oil Chem. Soc. **30**, 74 (1953).

15) Saito, S., Kolloid-Z. **133**, 12 (1953).

16) Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, S. 610 (New York 1953).

Aus dem Karolinen-Kinderspital der Stadt Wien (Vorstand: Prof. Dr. A. Solé)

Die Rhythmik im Influenzstagogramm

Von Alphons Solé

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Mai 1955)

In einer früheren Untersuchung wurde festgestellt, daß in den Stagogrammen reiner Kolloidlösungen (Stärke, Gummi arab., Albumin usw.) konzentrische rhythmische Schichtungen zu beobachten sind. Diese ringförmigen Schichtungen sind am Rande der Stagogramme am deutlichsten und werden gegen das Zentrum zu immer schwerer sichtbar, ohne allerdings aufzuhören. Es wurde damals betont, daß diese Tendenz reiner Kolloidlösungen, sich rhythmisch zu schichten und ihr evtl. Zusammenhang mit den rhythmischen Kristallisationen des Influenzstagogrammes noch näher erforscht werden müssen. Die vorliegende Arbeit ist diesem Zwecke gewidmet.

Es wurde bereits a. a. O. beschrieben, daß eiweißhaltige Stagogramme, ganz besonders deutlich Tier- und Menschenserum, schon bei makroskopischer Betrachtung einen eigenartigen Aufbau besitzen. Sie stellen gewissermaßen schüsselförmige Gebilde dar, indem ihr eingesunkenes Zentrum von einem, vor allem bei seitlicher Beobachtung deutlich sichtbaren Wall umgeben ist. Dieser Randwall, der sich allmählich zum Zentrum abflacht, besteht aus der Masse des Serumeiweißes, während dieses im Zentrum nur eine dünne Schicht bildet. Man kann sich durch die Ninhydrinprobe sehr leicht von dieser Tatsache überzeugen. Dieser Randwall tritt bei mikroskopischer Betrachtung als die homogene Peripherie des Serostagogramms hervor und ist bei gleicher Tropfengröße der Stagogramme um so breiter, je höher der Eiweißgehalt des entsprechenden Serums ist.

Die bevorzugte Ansammlung des Eiweißes am Rande des Serostagogramms ist nun keineswegs eine Besonderheit des Eiweißes. In gleicher Weise verhalten sich alle anderen untersuchten Kolloide im

Stagogramm (Stärke, Gummi arab., Gelatine, Albumin u. a.). Beobachtet man eine Lösung dieser Kolloide im Stagogramm, so findet während des Verdunstungsvorganges keine Retraktion des Tropfenrandes statt, im Gegenteil, dieser wird immer dicker und wird in der gleichen Weise wie im Serostagogramm im trockenen Zustande zum Wall. Es findet demnach während der Verdunstung eine zentrifugale Bewegung der Kolloidteilchen im Tropfen statt.

Ganz anders verhält sich ein Tropfen dest. Wassers bzw. eine kolloidfreie Lösung eines Kristalloids. Hier findet bei der Verdunstung eine eindeutige zentripetale Bewegung des ganzen Tropfens statt, d. h. der Tropfen schrumpft. Die ursprüngliche Begrenzung des Tropfens ist makroskopisch kaum mehr sichtbar (siehe weiter unten), sein Umfang wird immer kleiner, um schließlich punktförmig zu werden und zu verschwinden, oder aber, im Falle einer Salzlösung, zu einer übersättigten Lösung zu werden, aus der einige große Kristalle des betreffenden Salzes auskristallisieren.

Es wurde eingangs erwähnt, daß im Stagogramm reiner Kolloidlösungen rhythmische Schichtungen zu sehen sind. Beobachtet man die Verdunstung eines solchen Tropfens unter dem Mikroskop, so kann man das Entstehen dieser rhythmischen Ringe ganz genau verfolgen.

Sie beginnen an der Peripherie, dort sind sie am deutlichsten. Allmählich schließen sich ihnen konzentrisch jeweils neue Ringe an, die in dem Maße, als sie sich dem Zentrum des Tropfens nähern, immer undeutlicher zu unterscheiden sind. Diese Ringe sind alle entsprechend der Peripherie des ursprünglichen Tropfens kreisrund. Sie liegen an der Peripherie des Stagogramms am gedrängtesten und verhalten sich optisch verschieden. Manche Ringe sind heller, manche dunkler, manche breiter, andere wieder schmäler. Auch der Abstand der einzelnen Ringe voneinander ist verschieden groß, und dies gilt sowohl für die periphären wie für die zentralen Ringe.

Berücksichtigt man das oben Gesagte, so ist das Entstehen und das Wesen dieser Ringe so aufzufassen, daß in dem Maße, wie der Tropfen verdunstet, sich konzentrische Ablagerungen der kolloiden Teilchen einstellen, die ihrerseits durch schmale substanzfreie bzw. -arme Zonen voneinander getrennt sind. Durch die zentrifugale Wanderung der kolloiden Teilchen sind die rhythmischen Ablagerungen, d. h. die Ringe, um so dichter und daher deutlicher, als sie sich am Rande des Tropfens befinden, und um so substanzärmer und undeutlicher, je näher sie dem Zentrum kommen.

Die konzentrischen Ringe der reinen Kolloidlösungen gehen der Höhe und Ausdehnung des Randwalles parallel. Sehr schön sind sie im Serostagogramm des Menschen und der Säugetiere zu sehen, die periphären auch ohne Dialyse im homogenen Randwall, die zentralen erst nach Dialyse zur Vermeidung der Kristallisationen. Ebenso verhalten sich konzentriertere Lösungen von Stärke, Gummi arab. und Gelatine, ja selbst solche von anorganischen kolloiden Lösungen, wie Elektrokollargol.

Wir gingen nun daran, diese „rhythmischen Kolloidringe" in schwach konzentrierten Kolloidlösungen zu untersuchen.

Läßt man einen Tropfen einer 0,1%igen Gummi arab.-Lösung (wenn wir von Lösungen sprechen, so meinen wir damit immer solche in Aqua bidestill.) auf übliche Weise verdunsten, so erhalten wir ein von dem oben beschriebenen sehr abweichendes Bild. Zwar ist auch hier die Circumferenz des ursprünglichen Tropfens durch einen Ring markiert, aber dieser ist sehr schmal und meist einfach. Ihm folgt zentralwärts eine Zone, in der die rhythmischen Ringe meistens kaum wahrzunehmen sind, in anderen Fällen, wie z. B. bei einer 0,1%igen Gelatinelösung, sich aber mittels des Phasenmikroskops recht gut darstellen lassen. Dieser Zone folgt ein deutlich sichtbarer Ring, der aber schon wesentlich schmäler als der Randring ist. Diese Anordnung wiederholt sich gegen das Zentrum hin noch zwei- bis viermal, wobei die Zonen zwischen den deutlich sichtbaren Ringen als homogen imponieren, obwohl anzunehmen ist, daß auch in ihnen rhythmische Ablagerungen vorhanden sind, zu deren Sichtbarmachung aber die derzeitigen optischen Mittel nicht ausreichen.

Beobachtet man den Verdunstungsvorgang unter dem Mikroskop – wobei darauf zu achten ist, daß die Verdunstung nicht durch Anhauchen gestört wird –, so sieht man folgendes: Die Verkleinerung der Wasserfläche des Stagogramms erfolgt nicht stetig. Selbst in jenen Abschnitten, in denen eine stetige Retraktion des Flüssigkeitsrandes stattzufinden scheint, kann man bei genauer Beobachtung und stärkerer Vergrößerung leichte Verzögerungen und die Entwicklung von zarten Haftfüßchen, die sich allerdings sofort wieder lösen, wahrnehmen. Dazwischen sind aber immer wieder Pausen eingeschaltet, in denen nichts geschieht und die von einer explosiven Retraktion gefolgt sind.

Wir sprechen hier von einer „Verkleinerung der Wasserfläche des Stagogramms" und nicht von einer Schrumpfung des Tropfens, weil die ursprüngliche Circumferenz des Tropfens immer gewahrt bleibt. Zieht sich der Wasserrand aus dieser Randzone zurück, so hinterläßt er den Randring, in dem sich, wie bereits erwähnt, die Hauptmasse des Kolloids vorher angesammelt hat. In der Folge kann man dann sehr schön beobachten, wie sich der Wasserrand auf einem sich immer mehr vergrößernden Kolloidteppich zurückzieht, auf dem sich Retraktionspausen durch die deutlicheren und breiteren Ringe, die Zonen stetigerer Retraktion, jedoch durch die zarten rhythmischen Ringe abzeichnen.

Je höher der Kolloidgehalt des Stagogramms, um so regelmäßiger und stetiger erscheinen diese Vorgänge.

Die dabei auftretenden rhythmischen Ringe sind dementsprechend zart und regelmäßig, und da keine größeren Pausen den Retraktionsvorgang verzögern, entfallen auch die gröberen zentralen Ringe der verdünnteren Kolloidstagogramme.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß es sich bei der Verdunstung eines Tropfens kolloider Lösung um zwei diametral entgegengesetzt verlaufende Prozesse handelt: der zentrifugalen Bewegung der kolloiden Teilchen und der zentripetalen Bewegung des Lösungsmittels. Möglicherweise ist diese zentrifugale Wanderung der Kolloidteilchen die Ursache für die Herabsetzung der Oberflächenspannung in kolloiden Lösungen. In dem Maße, als sich das Lösungsmittel unstetig retrahiert, werden bereits die geringsten Retraktionshemmungen durch eine dichtere Kolloidablagerung markiert.

Prinzipiell verschieden von den geschilderten Verhältnissen verhält sich die Verdunstung dest. Wassers bzw. der reinen wäßrigen Lösung eines Kristalloids. Hier findet infolge der nur geringfügigen kolloiden Verunreinigung des dest. Wassers (vgl. weiter unten) eine fast einheitlich zentripetale Bewegung des gesamten Tropfens statt. Die ursprüngliche Circumferenz des Tropfens wird daher auch nur zart markiert, ebenso die Pausen der, wie bemerkt werden muß, auch in diesem Falle unstetigen Retraktion des Randes (vgl. weiter unten). Diese Unstetigkeit ist sogar noch deutlicher wahrzunehmen als im kolloiden Tropfen.

Grobe Haftfüßchen werden ausgebildet und haften oft so fest auf der Unterlage, daß sich zwischen ihnen Konkavitäten des sich retrahierenden Tropfenrandes ausbilden, die dann zu einer explosiven und ausgiebigen Schrumpfung des Tropfens auf einen weiten Sektor führen. Da die Zahl und Größe der groben Haftfüßchen u. T. von der Beschaffenheit der Unterlage abhängen, so wird diese Erscheinung ganz besonders dann auftreten, wenn Unregelmäßigkeiten oder gröbere verunreinigende Staubpartikel dazu Anlaß geben. Andererseits tritt die Unstetigkeit der Retraktion auch auf glattester Unterlage ein, da die Retraktion eine Resultante aus Oberflächenspannung und Adhäsion des Wassers bzw. der Salzlösung an die Glasunterlage darstellt. In dem Maße, als sich der Wassergehalt des Tropfens durch Verdunstung verringert, versucht die Oberflächenspannung den Tropfen zu verkleinern, wobei die Adhäsion des Tropfenrandes an die Unterlage überwunden werden muß. Da wir es stets mit benetzbaren Unterlagen bei unseren Untersuchungen zu tun hatten, so ist es klar, daß dieser Überwindung des Adhäsionswiderstandes durch die Oberflächenspannung selbst unter den günstigsten Umständen immer wieder Pausen, wenn auch unmerklich kleine, vorangehen, in denen der Status quo trotz der allmählich sich entwickelnden Kräfteverschiebung erhalten bleibt. Bei starker Vergrößerung kann man am Rande des sich retrahierenden Tropfens unzählige zarteste Haftfüßchen beobachten, die in ihrer Spannung und ihrem explosiven Zurückschnellen den geschilderten Vorgang illustrieren. Diese feinsten Haftfüßchen sind nicht wie die oben erwähnten groben durch Unebenheiten oder Verunreinigungen bedingt, sondern Ausdruck der Adhäsion zwischen Wasser und Glas in ihrer Konkurrenz mit der zentripetal wirkenden Oberflächenspannung. Während der Pause zwischen zwei Retraktionen des Tropfenrandes sieht man, wie diese feinsten Haftfüßchen sich spannen und verlängern, ihr ruckartiges Zurückschnellen leitet dann die Phase der Retraktion des Tropfenrandes ein.

Während die Ringbildungen in den Kolloidlösungen konzentrisch angeordnet sind, und zwar um so regelmäßiger, je konzentrierter die Lösungen sind, verändern sich diese Verhältnisse in entscheidender Weise bei Anwesenheit eines Fremdkörpers im Tropfen.

Setzt man auf den Tropfen einer verdünnten (0,1-%igen) Kolloidlösung (Tropfen mit einer Platinöse auf ein vollkommen sauberes und planes größeres Deckglas gesetzt, entsprechend dem üblichen Verfahren der Stagoskopie, s. Lit.) einen kurzen, zartesten Faden, so kann man folgende Beobachtung machen: Der Faden wird sofort an den Rand des Tropfens getrieben, wo er in Ruhe verharrt. Es ist vollkommen gleichgültig, woraus der Faden besteht, wir haben in gleicher Weise Kupfer-, Silber und Messingdraht, Glasfäden, sowie Roßhaar verwendet. Besteht der Faden aus Metall, so kann man auch den Tropfen auf den bereits schwimmenden, auf der Unterlage ruhenden Draht setzen. Dadurch wird das Schwimmen des Drahtes verhindert, an den folgenden Erscheinungen aber nichts geändert.

Beobachtet man nun die Retraktion, so fällt es sofort auf, daß sich diese genau entsprechend der Lage des Fremdkörpers orientiert. Liegt dieser exzentrisch (wie jeder schwimmende Fremdkörper), so retrahieren sich zuerst nur jene Teile des Tropfens, die ihm gegenüberliegen. Der Fremdkörper und die ihn umgebende Schicht des Tropfens verharren in Ruhe, und dies solange, als sich der ganze Tropfen auf eine relativ schmale und der Form des Fremdkörpers genau angepaßte Flüssigkeitsschicht reduziert hat. Erst dann setzt eine gleichmäßige Schrumpfung der ganzen Circumferenz ein, einschließlich der bisher unbeweglich dem Fremdkörper benachbarten. Parallel mit diesen Vorgängen beobachtet man eine deutliche Vermehrung der gut sichtbaren Kolloidringe. Diese sind entsprechend der Natur der Schrumpfung konzentrisch um den Fremdkörper angeordnet, und der Abstand der einzelnen Ringe voneinander wird in fast regelmäßiger Weise um so geringer, je mehr sie sich dem Fremdkörper nähern. Form und Größe der Ringe ist jener des Fremdkörpers angepaßt und dies um so genauer, je näher die Ringe an ihn herankommen. In einer gewissen, relativ schmalen Distanz vom Fremdkörper enden die groben Ringe und gehen allmählich in immer feiner abgestufte und eng liegende über, so daß die dem Fremdkörper benachbarte Zone einen homogenen Eindruck macht.

Bei unseren länglichen Draht- und Haarfäden sind die Kolloidringe elliptisch (Abb. 1), nimmt man hingegen als Fremdkörper einen kleinsten Quecksilbertropfen oder ein Tröpfchen Zedernöl, so sind die Ringe in entsprechender Weise kreisrund, zeigen aber auch hier die gleichen Eigenschaften. Bei Betrachtung des Stagogramms hat man den Eindruck, als wären die

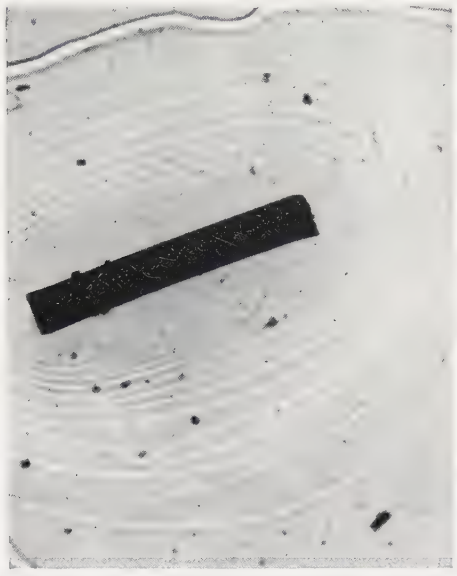


Abb. 1. Kupferfaden im Stagogramm einer 0,1%igen wässerigen Gummi arab.-Lösung

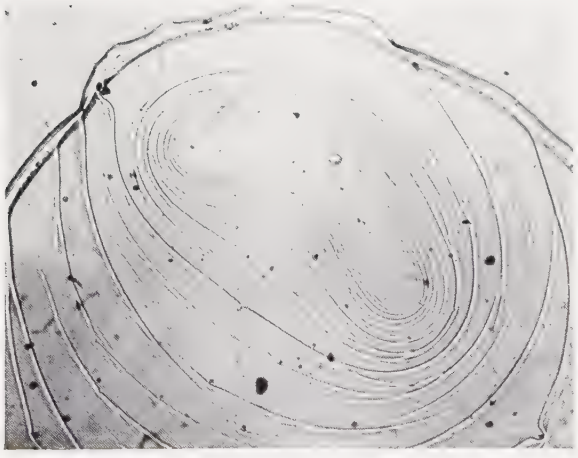


Abb. 1a. Silberfaden im Stagogramm einer 0,1%igen wässerigen Gummi arab.-Lösung. Warme Platte. Beachte die Anpassung der Kolloidringe an die gekrümmte Form des Fadens, der vor der phot. Aufnahme entfernt wurde

Wellen, die durch den Einwurf eines Fremdkörpers in ein stehendes Wasser entstehen, erstarrt und so zur Darstellung gekommen.

Zusammenfassend kann man demnach sagen, daß ein Fremdkörper die Rhythmik des Stagogramms einer verdünnten Kolloidlösung beträchtlich steigert und auf sich als Zentrum regularisiert insofern der Abstand zwischen den einzelnen Ringen um so geringer wird, je näher sie sich von ihm befinden. Gleichzeitig wird auch die Anzahl der Ringe durch die Anwesenheit eines Fremdkörpers beträchtlich erhöht.

Diese Fremdkörperwirkung ist am ausgeprägtesten bei verdünnten Kolloidlösungen, am besten bei 0,1 %igen Lösungen von Gummi arab. und Stärke, sowie bei 0,5 %iger Gelatinelösung und Eiweißalbumin. Steigert man den Kolloidgehalt, so werden die beschriebenen Erscheinungen unregelmäßiger und undeutlicher.

Man kann durch einen sonst in der Stagoskopie unerlaubten Eingriff ausnahmsweise die fremdkörperbedingten Ringe schärfer und ausgeprägter zur Darstellung bringen, wenn man sofort nach Anfertigung des Stagogramms das Deckglas auf eine warme bzw. heiße elektrische Heizplatte legt, so daß die Verdunstung sehr schnell erfolgt (Abb. 1a).

In reinem Wasser wirkt ein zugesetzter Fremdkörper in gleicher Weise auf die Schrumpfung wie in der Kolloidlösung. Auch hier wird der Schrumpfungsprozeß auf ihn als Mittelpunkt orientiert.

Bringt man in einen Tropfen Wasser zwei gleich lange Kupferfäden und ordnet sie so an, daß sie einander parallel an gegenüberliegenden Seiten des Tropfens zu liegen kommen, so kann man beobachten, wie sich die Circumferenz nur auf den fremdkörperfreien Seiten des Tropfens retrahiert. Dabei nimmt der Tropfen zuerst eine quadratische Form an. Sodann kommt es zu einer Einschnürung des Tropfens, die immer mehr fortschreitet, bis der Tropfen sich in zwei gleich große Tochtertropfen spaltet, die ihrerseits den jeweiligen Metallfaden symmetrisch umgeben (ein Vorgang, der an die Zellteilung erinnert) und schließlich an ihn verdunsten.

Diese Teilung des ursprünglichen Tropfens in zwei Tochtertropfen durch die Anwesenheit von zwei Fremdkörpern findet auch in verdünnten kolloiden Lösungen statt, bloß ist der Eindruck, den man dabei gewinnt, ein anderer. Durch die Gestaltung des Kolloidteppichs ist die Beobachtung nicht oder nur bei großer Aufmerksamkeit auf die Bewegung des verdunsteten Wassers gerichtet, dagegen sieht man z. B. im gleichen Versuch wie oben, bei dem an Stelle von Wasser eine 0,5%ige Gelatinelösung verwendet wird, wie sich die Kolloidringe zwischen den beiden parallelen Fremdkörpern taillenförmig einbuchten und dann zu zwei vollständig voneinander unabhängigen Systemen von elliptisch die einzelnen Fremdkörper umgebenden Ringen werden. Nur bei großer und speziell darauf gerichteter Aufmerksamkeit läßt sich die diesen Erscheinungen zugrundeliegende Teilung der Wasserfläche des Tropfens beobachten.

Die Wirkung eines Fremdkörpers in einer Kristalloidlösung ist die gleiche wie oben beim Wasser dargestellt, bloß findet schließlich ein Auskristallisieren des Kristalloids statt. Dabei kann man beobachten, daß sich in der Mehrzahl der Fälle die gesamte Substanz in großen Kristallen am Fremdkörper selbst ausscheidet, an fadenförmigen Gebilden bei gewissen Salzen gleichmäßig an den Enden und am Schaft (z. B. Kochsalz), bei anderen (z. B.

($NaHCO_3$) mehr an den Enden, bei rundlichen ganz enganliegend an die Körner (z. B. Aluminiumoxydkörner).

Das bisher Gesagte dient als Grundlage für die Untersuchungen über die Rhythmik des Influenzstagogramms, die nun folgen. Wir gingen jetzt dazu über, die Einwirkungen von Fremdkörpern auf das Influenzstagogramm zu untersuchen, d. h. auf die Stagogramme, die von der Lösung eines Kristalloids in einer verdünnten Kolloidlösung gewonnen werden.

Benützt man als Grundversuch wieder eine 0,1%ige Gummi arab.-Lösung mit einem 0,1%igen Kochsalzgehalt zur Tropfenbildung und setzt diesem Tropfen ein fadenförmiges Gebilde zu, so beobachtet man folgendes:

Die Ausbildung der isohypsenförmigen rhythmischen Kristallisationen findet hier ebenso wie in einem gleichen Tropfen ohne Fremdkörper statt, doch ist die Orientierung aller rhythmischen Kristallisationen jetzt durch den Fremdkörper bestimmt, d. h. alle Kristallisationswellen laufen zum Fremdkörper hin. Daneben kommt es beim Kochsalz und einigen anderen Salzen noch zu einer weiteren Erscheinung. In einigem Abstand vom Fremdkörper enden die Kristallisationswellen mit einer letzten der Form des Fremdkörpers genau angepaßten Welle, deren Kristalle an Größe alle übrigen des Stagogramms übertreffen. Zwischen diesem Kristallring und dem Fremdkörper bleibt eine leere Zone, so daß man den Eindruck hat, als läge der Fremdkörper innerhalb einer Kristalldruse, bzw. mit einem medizinischen Vergleich, als handle es sich um eine Einkapselung eines Fremdkörpers im Gewebe, z. B. eines Stückes abgestorbenen Knochens in der sogenannten „Totenlade". Der Fremdkörper selbst ist oft kristallfrei, meist haben sich aber auch auf ihm einige kleinere Kriställchen abgesetzt (Abb. 2, 3, 10).

Prinzipiell die gleichen Bilder erhält man, wenn statt eines länglichen Fremdkörpers zahlreiche körnerförmige wie z. B. Aluminiumoxydkörnchen der Lösung zugesetzt werden. Jetzt sind alle Kristallisationen mehr

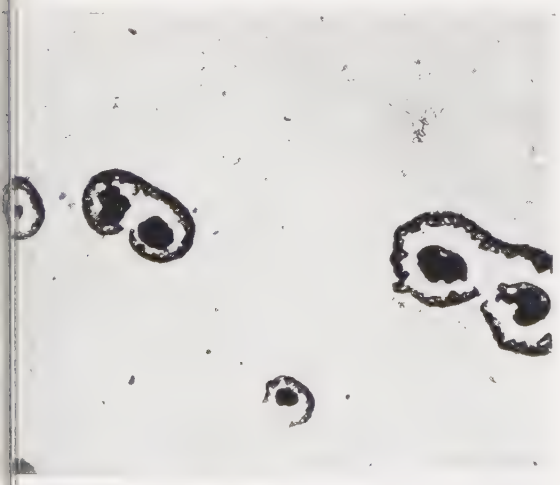


Abb. 2. Körner von Aluminiumoxyd im Influenzstagogramm des Kochsalzes (0,1% Gummi arab. in 0%iger wässeriger NaCl Lösung). Stärkere Vergr. (Obj. 10)

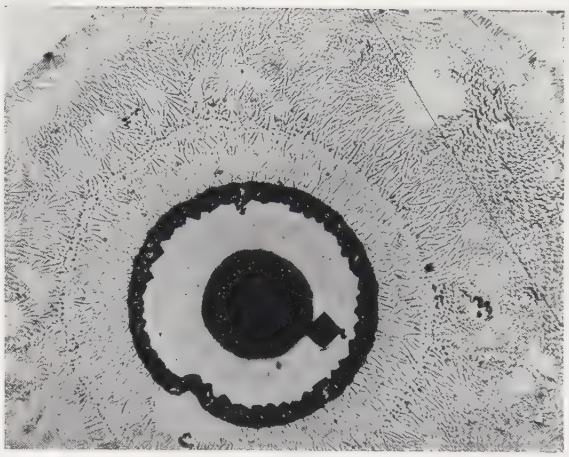


Abb. 3. Quecksilbertropfen im Influenzstagogramm des Kochsalzes

oder minder gestört, bloß die Einscheidung der Körner in den runden bzw. brillenförmigen (wenn zwei Körner nahe beisammen liegen) Kristalldrusen kommen besonders schön zur Darstellung (Abb. 2), vor allem wenn man das Verhalten der gleichen Körner in einem kolloidfreien gleichprozentigen Kochsalztropfen zum Vergleich heranzieht. Ein kleiner Quecksilbertropfen wirkt in gleicher Weise, wobei noch zu beachten ist, daß in diesem Falle noch eine vorletzte Kristallisationswelle sehr schön zu beobachten ist (Abb. 3).

Die kristallfreie Zone rund um den Fremdkörper kommt wie gesagt nur bei gewissen Salzen zur Entwicklung, bei anderen, z. B. dem $NaHCO_3$, kommt es im gleichprozentigen Influenzstagogramm zu engeren, besonders an den Fadenenden markierten Einscheidungen, so daß der Eindruck von Gelenkauftreibungen entsteht. Anschließend an diese entwickeln sich dann noch einige rhythmische Kristallwellen, die zu den Einscheidungen parallel verlaufen, während alle übrigen Kristallisationen des Stagogramms deutlich nach dem Fremdkörper hin orientiert sind und in diesem Falle an die Linien eines magnetischen Kraftfeldes erinnern. Es fällt ferner auf, daß die für die Influenzstagogramme des $NaHCO_3$ in den genannten Konzentrationen so bezeichnenden konzentrischen Ringbildungen des Tropfenzentrums durch den Fremdkörper verhindert werden (Abb. 4).

Diese Beeinflussung des Influenzstagogramms durch einen Fremdkörper zeigen auch die folgenden Abbildungen, die aber nur eine Auslese aus einer größeren Zahl anderer darstellen.

Zusammenfassend drückt sich diese Beeinflussung in den folgenden Merkmalen aus:

1. Eine mehr oder minder große Veränderung im Habitus der Kristallisationen (wobei es als bekannt vorausgesetzt wird, daß der Habitus der Kristallisationen bereits durch das Influenzstagogramm maßgeblich beeinflußt wird).
2. Eine deutliche Beeinflussung der Rhythmik der Kristallisationen. Es werden nicht nur alle Kristallisationen

Abb. 4. Roßhaar im Influenzstagogramm des Natriumbicarbonats (0,1% Gummi arab. in 1,0%iger wässeriger Natriumbicarbonatlösung)

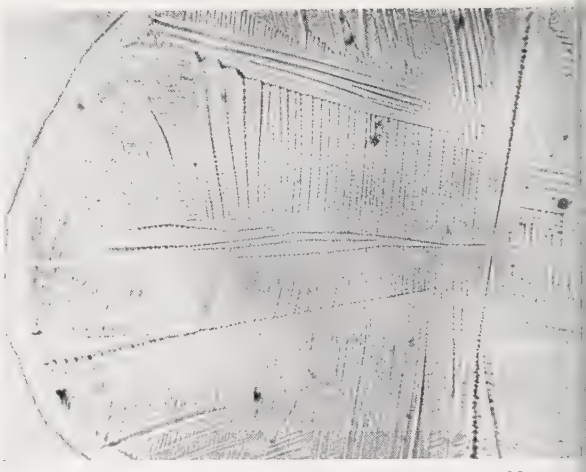


Abb. 5. Influenzstagogramm des Magnesiumsulfates (0,1% Gummi arab. in 1,0%iger wässeriger Magnesiumsulfatlösung)

auf den Fremdkörper hin orientiert, sondern es kommt auch in vielen Fällen zu rhythmischen Kristallisationen, die im üblichen Influenzstagogramm vermißt werden.

Alle genannten Erscheinungen scheinen nun enge mit den eingangs betrachteten Vorgängen in den Stagogrammen reiner kolloidaler Lösungen zusammenzuhängen. Man kann mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, daß durch die Kristallisationen die rhythmischen Kolloidringe als rhythmische Kristallringe markiert und dadurch noch eindrucksvoller zur Darstellung gebracht werden. In den Influenzstagogrammen mancher Kristalloide würden auf diese Weise die Kolloidringe das Kristalloid zwingen, sich in ihnen niederzuschlagen und auszukristallisieren. Allerdings nur bei einem relativ niedrigem Kolloidgehalt der Lösungen (z. B. 0,1 % für Gummi arab.) und einer diesem Kolloidgehalt entsprechenden Konzentration des Kristalloids (1,0 %ig).

Betrachtet man zuerst die reinen Influenzstagogramme ohne Zusatz eines Fremdkörpers, so sieht man in den drei zur Abbildung gebrachten Beispielen entweder gar keine rhythmische Kristallisation, wie beim Magnesiumsulfat (Abb. 5), bzw. nur spärlich angedeutete, wie beim Sublimat (Abb. 6) und beim Kaliumchromat (Abb. 7). In der gleichen Weise verhalten sich die Mehrzahl der in ihren Influenzstagogrammen untersuchten Kristalloide. Wie bereits in früheren Untersuchungen festgestellt wurde, zeigen nur einige wenige bereits durch den Kolloidzustand bedingte schöne rhythmische Kristallisationen. Letztere treten dabei entweder als isohypsenähnliche Formationen auf (z. B. NaCl), oder es kommt zu Schichtungen der einzelnen Kristalle (z. B. $CoCl_2$), bzw. zu rhythmischen geschichteten Kämmerungen des Stagogrammzentrums (z. B. $NaHCO_3$).

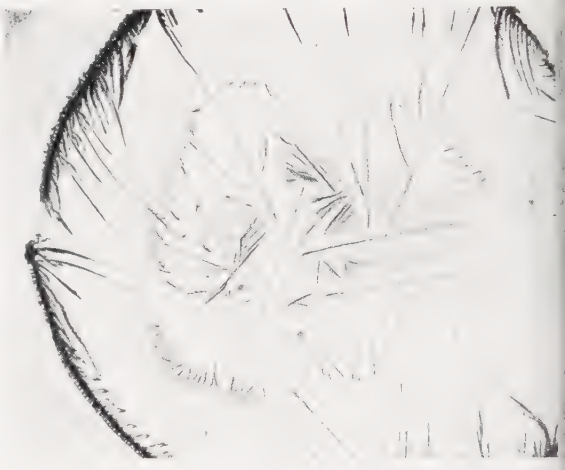


Abb. 6. Influenzstagogramm des Sublimats (0,1% Gummi arab. in 1,0%iger wässeriger Sublimatlösung)

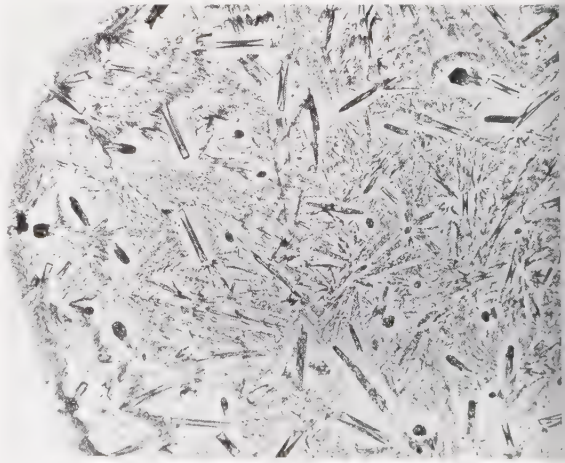


Abb. 7. Influenzstagogramm des Kaliumchromats (0,1 % Gummi arab. in 1,0%iger Kaliumchromatlösung)

Bei anderen wieder kommt es nur zu spärlichen Ringbildungen, die etwa den groben Wellen des reinen 0,1%igen Kolloidstagogramms entsprechen (z. B. $AgBrO_3$, $HgCl_2$). Schließlich sieht man bei manchen „moireeartige" Schichtungen auftreten, die sich indes nur bei mangelhafter Kristallisation des Influenzstagogramms entwickeln, z. B. Pb $(NO_3)_2$, Ba $(NO_3)_2$, bei guter Kristallisation jedoch nicht auftreten.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß die Mehrzahl der Kristalloide in einer auf den Kolloidgehalt von 0,1 % Gummi arab. abgestimmten Konzentration von 1,0 % wohl eine deutliche und z. T. charakteristische Veränderung ihrer Tracht erleiden, aber abgesehen von den wenigen, oben genannten, keine Rhythmik ihrer Kristallisation entwickeln.

Die Verhältnisse ändern sich, wenn den genannten Influenzstagogrammen ein Fremdkörper zugesetzt wird (am eindrucksvollsten ein fadenförmiger, siehe oben).

Als Beispiele dienen die bereits abgebildeten Stagogramme. In allen drei Fällen kommt es zur Ausbildung sehr schöner rhythmischer Kristallringe, die in ihrer Form und ihrem Ablauf durchaus den reinen Kolloidringen entsprechen, insbesondere beim $HgCl_2$ (Abb. 9) und beim Mg SO_4 (Abb. 8). Ferner bewirkt der Fremdkörper, daß die bereits durch den Kolloidzusatz veränderte Kristalltracht aufs neue eine Umgestaltung erfährt, besonders deutlich beim K_2CrO_4 (Abb. 10). Zwei der Influenzstagogramme zeigen eine kristallfreie Zone rund um den Fremdkörper ($MgSO_4$, K_2CrO_4), aber nur letzteres eine massive Kristallade.

In ganz ähnlicher Weise gelingt es, durch Zusatz eines Fremdkörpers zum Influenzstagogramm auch die Mehrzahl jener Kristalloide zu sehr ausgiebiger Kristallrhythmik anzuregen, die durch den Kolloidgehalt der Lösung zwar in ihrer Tracht verändert wurden, aber sonst keinerlei rhythmische

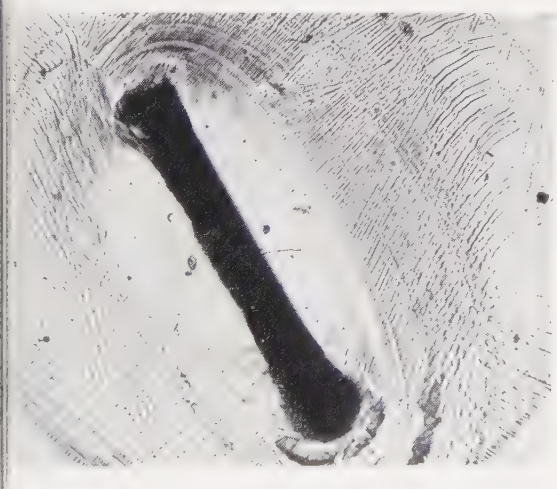


Abb. 8. Kupferfaden im Influenzstagogramm des Magnesiumsulfates

Abb. 9. Roßhaar im Influenzstagogramm des Sublimats

Kristallisation entwickelten. Erst recht gilt dies für jene oben genannten Kristalloide, die bereits ohne Fremdkörperzusatz eine rhythmische Kristallisation in ihren Influenzstagogrammen zeigen.

Die Ausbildung der Kristallwellen des Influenzstagogramms ist verschieden: Bei manchen Kristalloiden verursacht der Fremdkörper nur rhythmische Kristallwellen in seiner unmittelbaren Umgebung, bei anderen hingegen im gesamten Stagogramm. Die Kristallwellen selbst können sehr zart und zahlreich sein (z. B. $MgSO_4$), oder grob und spärlich (z. B. NaCl, KCl), bzw. eine zwischen diesen Extremen liegende Mittelstellung einnehmen (z. B. $HgCl_2$, K_2CrO_4). In vielen Fällen kommt es daneben zur Entwicklung einer Kristallade rund um den Fremdkörper (z. B. NaCl, KCl, NH_4Br, K_2CrO_4), in anderen wieder zu einer engeren Einscheidung (z. B. $NaHCO_3$, KH_2PO_4, $HgCl_2$).

Anderseits gibt es einige wenige Kristalloide, die in ihren Influenzstagogrammen auf keinen Fall zu rhythmischer Kristallisation gebracht werden können, also auch nicht durch Fremdkörperzusatz (z. B. $NaNO_2$). Man kann demnach prinzipiell drei Gruppen von Kristalloiden im Influenzstagogramm hinsichtlich ihrer Rhythmik unterscheiden:

1. solche, die schon an sich rhythmisch kristallisieren,
2. solche, die erst nach Zusatz eines Fremdkörpers rhythmisch kristallisieren.
3. solche, die auf keinen Fall rhythmisch kristallisieren.

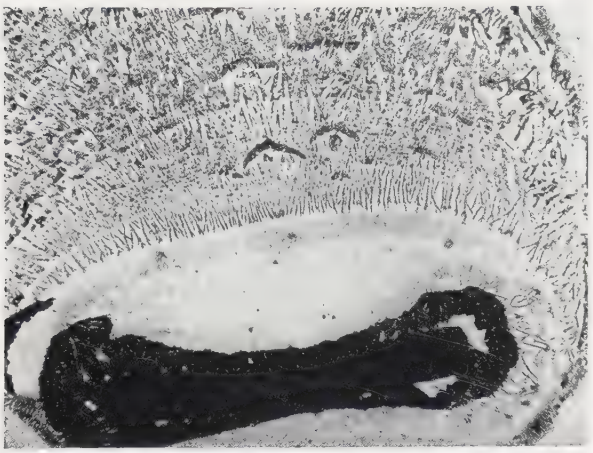


Abb. 10. Kupferfaden im Influenzstagogramm des Kaliumchromats

Vergleicht man die von uns abgebildeten Influenzstagogramme der zweiten Gruppe (Abb. 5, 6, 7) mit den entsprechenden nach Fremdkörperzusatz (Abb. 8, 9, 10), so erscheint unsere oben aufgestellte Vermutung, daß diese durch den Fremdkörper induzierten rhythmischen Kristallisationen letzten Endes nichts anderes darstellen als Kristallisationen entlang den durch den Fremdkörper verursachten Kolloidringen, durchaus plausibel (vgl. Abb. 1). Wenn man allerdings bedenkt, daß diese Influenzstagogramme ohne Verwendung der warmen Platte zustande kommen (die warme Platte darf zur Entwicklung von Influenzstagogrammen nie angewendet werden, da sie nicht nur nicht fördert, sondern stört bzw. zerstört), daß sie ferner im allgemeinen viel intensiver und extensiver zur Entwicklung gelangen, als dies dem reinen Kolloidstagogramm entspräche, so müssen wir unsere Hypothese ergänzen und schließlich folgendermaßen formulieren: Die Kolloidringe regen die betreffenden Kristalloide zu rhythmischer Kristallisation an und lenken diese in ihre Bahnen; da diese rhythmischen Kristallwellen jedoch überschießend zur Entwicklung gelangen, so muß angenommen werden, daß auch das Kristalloid selbst an der Rhythmik konkordierend beteiligt ist. Warum die wenigen in die dritte Gruppe zählenden Kristalloide ein unbeeinflußbares Verhalten zeigen, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Wir kommen nun auf die Gruppe 1 zurück, demnach jene Kristalloide, die auch ohne Fremdkörper ein rhythmisch kristallisiertes Influenzstagogramm entwickeln. Wir haben den Eindruck, daß unsere bisherigen Untersuchungen zum Verständnis des Verhaltens dieser Gruppe beitragen können: Daß die groben, konzentrischen Kristallwellen dieser Influenzstagogramme, wie z. B. jene des NaCl und des KCl, nichts anderes darstellen als überschießende rhythmische Kristallisationen auf Basis der Kolloidringe ist durchaus wahrscheinlich. Wie soll man sich aber die eigenartigen, isohypsenähnlichen Formationen dieser beiden Influenzstagogramme bzw. die ringförmigen Kämmerungen des $NaHCO_3$-Influenzstagogramms erklären? Wir halten es nun für durchaus möglich, daß diese Erscheinungen mit dem Einfluß des Fremdkörpers im Influenzstagogramm zusammenhängen. Allerdings müßte man die in diesen Influenzstagogrammen aufschießenden größeren Kristalle als Fremdkörper auffassen. Betrachtet man nämlich die Isohypsen des NaCl-Influenzstagogramms bzw. die Ringe des $NaHCO_3$-Influenzstagogramms bei stärkerer Vergrößerung, so gelingt es leicht, im Zentrum dieser Formationen jeweils einen, die übrigen Kristallisationen an Größe überragenden Kristall festzustellen. Die fortlaufende mikroskopische Beobachtung der Entstehung des Influenzstagogramms zeigt, daß es zuerst zum Aufschießen dieser größeren Kristalle kommt und daß sich erst sekundär um sie die isohypsen- bzw. ringförmigen rhythmischen Kristallisationen entfalten. Ganz besonders schön ist dies im Influenzstagogramm des $NaHCO_3$ zu beobachten, in dessen Zentrum es fast gleichzeitig zum Aufschießen zahlreicher Kriställchen kommt, um die herum sich anschließend eine große Zahl konzentrischer Kristallringe legen, durchaus jenen vergleichbar, die durch den Fremdkörper im Influenzstagogramm der Gruppe 2 hervorgerufen werden.

Vollkommen reines Wasser läßt keinerlei Ringbildungen im Stagogramm erkennen. Dies wird so nachgewiesen, daß man den aus einem schief gehaltenen Reagensglas nach oben entweichenden Wasserdampf auf einem vollkommen sauberen Glasplättchen zur Kondensation bringt (das Reagensglas wird schief gehalten, um die beim Kochen durch den Dampf mitgerissenen feinsten Wassertröpfchen vom Glasplättchen abzulenken). Das Glasplättchen bedeckt sich mit kleinen Kondenswassertröpfchen, die beim Verdunsten nur einen zarten zentralen Hauch zurücklassen, der selbst im Dunkelfeld oder Phasenmikro-

kop nur ganz schwach sichtbar ist und nach kurzer Zeit verschwindet.

Ganz andere Ergebnisse erhält man jedoch, wenn man destilliertes, ja sogar mehrfach destilliertes Wasser zum Stagogramm verwendet. Dann sieht man einen zarten Randring und ein bis mehrere zentrale Ringe, und selbst fünffach redestilliertes Wasser gibt noch einen deutlichen, allerdings sehr zarten Randring und meistens noch einen zweiten, dem Randring exzentrisch angelagerten Zentralring. Wird ein Fremdkörper eingelagert, so findet eine Vermehrung und konzentrisch zum Fremdkörper verlaufende Orientierung der Ringe statt, ganz ähnlich, wie wir es bei den verdünnten Kolloidlösungen beschrieben haben. Beobachtung am besten im Dunkelfeld bzw. im Phasenmikroskop.

Noch deutlicher werden diese Erscheinungen, wenn man die Verdunstung auf der warmen Platte ablaufen läßt. Die Ringe lassen sich nach Flammenfixierung anfärben (recht gut mit May-Grünwald-Farbstoff, einem Eosin-Methylenblau-Gemisch in methylalkoholischer Lösung. Betrachtigung am besten im Phasenmikroskop). Diese Tatsachen sprechen dafür, daß es durch die üblichen Destillationsmethoden nicht gelingt, die letzten Reste kolloider Substanzen aus dem Wasser zu entfernen. Wahrscheinlich werden diese durch Sprühtröpfchen immer wieder mitgerissen, gelangen in den sich kondensierenden Dampf und damit ins Destillat.

Auf der anderen Seite ist es klar, daß jede Verunreinigung der als Unterlagen benutzten Deckgläschen bzw. der zugesetzten Fremdkörper mit Resten kolloider Substanzen die Ringbildungen fördern. Auch die geringste Verunreinigung der zu den Versuchen verwendeten Kristalloide mit Kolloiden hat das gleiche Ergebnis, eine Tatsache, auf die wir ja bereits früher hingewiesen haben (am eindrucksvollsten beim $NaHCO_3$).

Mit Berücksichtigung dieser Einschränkungen untersuchten wir nun, ob die geringen, im destillierten Wasser enthaltenen Kolloidmengen, die ja normalerweise nicht imstande sind, rhythmische Kristallisationen im Stagogramm hervorzurufen, dies nach Zusatz eines Fremdkörpers vermögen. Es wurde demnach so verfahren, daß einem Tropfen der 1,0%igen Lösung des betreffenden Kristalloides in Aqua bidest. ein Fremdkörper zugesetzt wurde und das Stagogramm auf evtl. Kristallrhythmik untersucht wurde.

Von den zahlreichen dieser Probe unterworfenen Kristalloide zeigten nur einige wenige die Ausbildung rhythmischer Kristallisationen, die allerdings, wie auch zu erwarten war, nicht an jene der oben beschriebenen und abgebildeten Influenzstagogramme heranreichten. Es waren dies: Li_2CO_3, NaF, Na_2S, $HgCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $AgBrO_3$ und in angedeuteter Weise KCl, $(NH_4)_2CO_3$ sowie $KMnO_4$. Alle übrigen verhielten sich negativ, d. h. die Kristallisationen zeigten keinerlei Rhythmik und konzentrierten sich in der Mehrzahl der Fälle direkt auf den Fremdkörper, den sie entweder vollkommen oder nur an seinen Enden einscheideten. Trotzdem wir durchwegs nur chemisch reinste Substanzen verwendeten, ist es mit Rücksicht auf die kleine Zahl der positiven Ergebnisse doch im Bereiche der Möglichkeit, daß geringste kolloide Verunreinigungen sich mit den ansonsten unwirksamen Wasserkolloiden kombinierten und solcherart die Kristallrhythmik bedingten. Kontrollen mit Stagogrammen derselben Kristalloide ohne Fremdkörperzusatz ließen jede Rhythmik vermissen. Dagegen tritt im Influenzstagogramm dieser Kristalloide die rhythmisierende Wirkung eines Fremdkörpers noch deutlicher in Erscheinung.

Im Anschluß an die Wasseruntersuchungen gingen wir dazu über, auch andere Lösungsmittel auf ihre Rhythmik im Stagogramm hin zu prüfen. Es waren dies: Äthylalkohol (zweimal redestilliert, aber nicht ganz wasserfrei), Äther pro narcos., Methylalkohol, Chloroform, Aceton, Petroläther. Im Gegensatz zur üblichen Methode ist es in diesen Fällen von Vorteil, einen großen Tropfen (aus der Pipette) zu verwenden, der dann evtl. auf den Fremdkörper gesetzt wird.

Ohne und mit Fremdkörper entstehen beim Äthylalkohol keine Ringe, ohne und mit Fremdkörper dagegen sehr schöne und zahlreiche auf der warmen Platte.

Bei der Verdunstung des Äthertropfens entstehen deutliche Ringe; der Zusatz eines Fremdkörpers fördert die Ringbildung (gleiche Ergebnisse mit der warmen Platte, wobei es zweckmäßig ist, den Alkohol- sowie den Aetherversuch auf einem bereits auf der warmen Platte liegenden Deckglas durchzuführen).

Chloroform verhält sich wie Äther.

Methylalkohol, Aceton und Petroläther

zeigen keine Ringe; daran wird auch nichts durch Zusatz eines Fremdkörpers oder durch Verwendung der warmen Platte geändert.

Die Ringbildungen des Äthylalkohols und des Äthers übertreffen jene des Wassers, insbesondere bei Zusatz eines Fremdkörpers. Dieser ist dann von einer großen Schar feiner rhythmischer Ringe umgeben, die sich genau seiner Form anpassen und vor allem im Dunkelfeld und im Phasenmikroskop gut beobachtet werden können.

Über die Ursachen dieser Ringbildungen können bisher nur Vermutungen angestellt werden; jedenfalls veranlaßten uns diese Ergebnisse, alkoholische bzw. ätherische Lösungen verschiedener Kristalloide stagoskopisch zu untersuchen, um festzustellen, ob diese Lösungsmittel imstande sind, rhythmische Kristallisationen auszulösen.

Bei diesen noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen fanden wir im Sublimat einen Stoff, der tatsächlich sehr schöne Rhythmik der Kristallisation erkennen ließ. Verwendet wurde eine 4%ige Sublimatlösung in Äthylalkohol (siehe oben). Schon das einfache Stagogramm dieser Lösung zeigt eine gewisse konzentrische Felderung, wobei die einzelnen Felder aus birnenförmigen Arealen mit radiärer Schichtung bestehen. Setzt man einen Fremdkörper zu, so bilden sich schöne rhythmische Kristallwellen (Abb. 11).

Noch eindrucksvoller zeigt sich die Rhythmik des $HgCl_2$ in ätherischer Lösung. Verwendet wurde eine 2%ige Lösung von Sublimat in Äther sulf. pro narcos. Hier

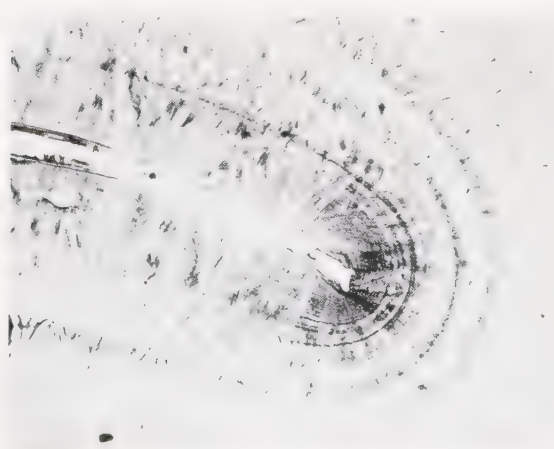


Abb. 11. Kupferfaden im Stagogramm einer 4,0%igen äthylalkoholischen Sublimatlösung. Faden vor phot. Aufnahme entfernt

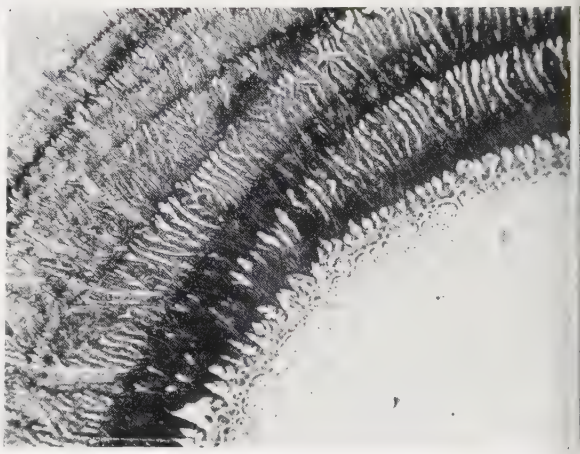


Abb. 12. Stagogramm einer 2,0%igen ätherischen Sublimatlösung

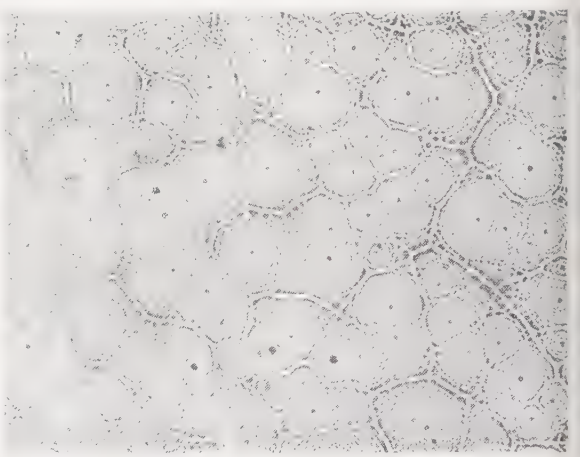


Abb. 13. Stärkere Vergrößerung (Obj. 10) des Zentrums von Abb. 12

sieht man rhythmische Kristallwellen von der Peripherie des Stagogramms zum Zentrum ziehen, während dieses selbst aus einem Netzwerk feinster Felderungen zusammengesetzt ist (Abb. 12). Betrachtet man dieses Netzwerk bei stärkerer Vergrößerung, so zeigt es einen dem Influenzstagogramm des $NaHCO_3$ ähnlichen Aufbau: Rund um einen kleinen zentral gelegenen Kristall schichten sich zahlreiche feinste rhythmische Kristallwellen und bilden ein in sich geschlossenes Areal, das durch ein unregelmäßiges Netz feinster homogener Straßen von anderen in gleicher Weise aufgebauten Arealen getrennt wird. (Abb. 13). Nicht in jedem Stagogramm ist die konzentrische Rhythmik in gleich schöner Weise zur Darstellung zu bringen; zuweilen sieht man statt der konzentrischen Wellen radiäre Strahlen vom Zen-

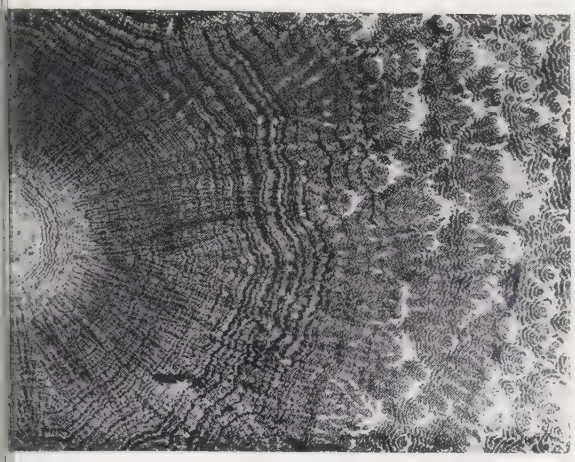


Abb. 14. Kupferfaden im Stagogramm einer 2,0%igen ätherischen Sublimatlösung. Stärkere Vergrößerung (Obj. 10) eines Ausschnittes um das eine Ende des vor der phot. Aufnahme entfernten Fadens

Kristallkristall der Areale ausgehen. Vor allem ist darauf zu achten, daß die Konzentration des Sublimats weder zu hoch noch zu niedrig sei. Wird ein Fremdkörper zugesetzt, so entstehen prächtige rhythmische Kristallwellen, ganz besonders an den Enden von fadenförmigen Fremdkörpern, wobei auch die Tracht der Sublimatkristalle wieder eine Änderung erfährt (zwiebelschalenähnliche Rhythmik). Die zentrale Felderung ist zugleich aufgehoben (Abb. 14). Methylalkoholische Lösungen von Sublimat lassen jede Rhythmik in ihren Stagogrammen vermissen; daran wird auch nichts durch Zusatz eines Fremdkörpers geändert.

Auch alkoholische und ätherische Lösungen von Kampfer lassen nach Fremdkörperzusatz schöne rhythmische, das ganze Stagogramm erfüllende Kristallbildungen erkennen. Diese Erscheinungen müssen allerdings in statu nascendi unter dem Mikroskop verfolgt werden, da sie außerordentlich flüchtig sind.

Zusammenfassung

Weitere Untersuchungen über die rhythmischen Vorgänge in Kolloidstagogrammen, sowie in Influenzstagogrammen, insbesondere in Gegenwart eines Fremdkörpers ergeben neue Gesichtspunkte zur Genese der rhythmischen Kristallisationen im Influenzstagogramm.

Schrifttum

Solé, A.: Kolloid-Z. **137**, 1, 15 (1954).
Solé, A., Z. analyt. Chem. **142**, 6, 412 (1954).
Solé, A., Wien. Arch. Psych. u. Neurol. **4**, 2, 83, (1954).
Solé, A., Österr. Z. Kinderheilk. **11**, 2—4, 344 (1955).
Solé, A., Österr. Z. Kinderheilk. **11**, 2—4, 355 (1955).
Solé, A., Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitt. **5**, 3, 162 (1955).
Solé, A., Österr. zoolog. Z. **5**, 3, 366 (1954).
Solé, A., Klin. Monatsbl. Augenheilk. **126**, 4, 446 (1955).
Solé, A., Med. Klin. **1951**, Nr. 23, 680a.
Solé, A., Wien. klin. Wschr. **64**, Nr. 1, 24 (1952).

Aus dem Institut für Anorganische Chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien

Über die Beziehung zwischen Viskosität und Zusammensetzung binärer Natriumsilikatgläser II

Von E. Eipeltauer und G. Jangg

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1955

Theoretische Behandlung der gefundenen Zusammenhänge

Gleich zu Anfang dieses Kapitels soll darauf hingewiesen werden, daß eine Erklärung der experimentellen Befunde ein äußerst schwieriges Unterfangen darstellt. Es existiert noch keine allgemein anerkannte Theorie der Viskosität, vollends kann man sich über den Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur überhaupt noch kein klares Bild machen. Wenn nun trotzdem im folgenden Abschnitt theoretische Überlegungen über die Art der Zusammenhänge von Viskosität und Zusammensetzung und dem inneren Aufbau der Gläser angestellt werden sollen, dann haben all diese Überlegungen und Schlußfolgerungen den bekanntlich mehr oder minder hohen Wert von Arbeitshypothesen.

Im folgenden wird nun versucht, an Hand des reichhaltigen Literaturmaterials und der eigenen Beobachtungen eine Vorstellung zu gewinnen über die gefundenen Zusammenhänge zwischen Viskositätsverhalten und der Zusammensetzung der Gläser.

Die Viskosität:

Bewegt man eine Fläche von der Größe f mit einer Relativgeschwindigkeit r gegenüber einer anderen Fläche im Abstand y, so wird, wenn der Zwischenraum zwischen beiden Flächen von einem bestimmten Medium erfüllt ist, eine bestimmte Kraft übertragen. Diese Kraft ist proportional der inneren Reibung des Mediums. Nach Newton wird dann die Viskosität definiert durch:

$$P = \eta f \frac{dr}{dy}$$

P übertragene Kraft

$\frac{dy}{dv}$ = Geschwindigkeitsgefälle

η = Viskosität.

Nun ist die innere Reibung η bei den einzelnen Medien sehr verschieden, bedingt durch den unterschiedlichen inneren Aufbau der Flüssigkeiten. Über das Zustandekommen der inneren Reibung gibt es verschiedene Ansichten. Eine der modernsten und weitest ausgebauten Theorien ist die von H. Eyring (4).

Eyring stellt sich die Flüssigkeiten erfüllt von kugelförmigen Molekülen vor, die jedoch nicht das ganze Volumen der Flüssigkeit erfüllen; es bleibt dazwischen noch eine bestimmte Menge „freier Raum". Jedes einzelne Molekül in der Flüssigkeit ist von einem Kraftfeld umgeben, die Wechselwirkung dieser Kraftfelder ergibt die Bindungskräfte zwischen den Molekülen. Für das Zustandekommen des fließenden Zustandes muß man sich nun vorstellen, daß die einzelnen Moleküle aneinander vorbeigleiten müssen, d. h. das fließende Molekül muß aus dem Kraftfeld seines Nachbarn gelöst werden und über einen „Potentialberg" zum Kraftfeld des anderen gehoben werden. Dieser „Potentialberg" ist nun entsprechend der verschiedenen Bindungskräfte zwischen den Molekülen verschieden hoch; daraus ergibt sich die Verschiedenheit der Aktivierungsenergie und der Viskosität der Flüssigkeiten.

Die Viskositäts-Temperaturfunktion

Als erster hat S. Arrhenius (20) auf Grund theoretischer Überlegungen für die Temperaturabhängigkeit verschiedenster physikalischer Eigenschaften eine Grundgleichung aufgestellt:

$$K = a \cdot e^{-B/RT}$$

K = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,
a = Stoßzahl,
R = Gaskonstante,
B = Aktivierungsenergie.

Diese Formel ist auf die verschiedensten physikalischen Eigenschaften anwendbar, so z. B. auf die Diffusion, die elektrische Leitfähigkeit und auch auf die Viskosität.

Die Formel für die Viskosität ergibt sich aus obiger mit:

$$\eta = a\, e^{b/RT}.$$

Schon Arrhenius wies darauf hin, daß dieselbe Formel für verschiedene physikalische Eigenschaften Gültigkeit besitzt; damit scheint ein Zusammenhang zwischen diesen verschiedenen physikalischen Eigenschaften gegeben.

Die Arrheniussche Grundgleichung liegt den meisten empirischen, halbempirischen und auf andere Weise abgeleiteten Formeln für die Viskositäts-Temperaturfunktion zugrunde. So z. B. hat die Formel nach C. Andrade (36) dieselbe Form wie die Arrheniussche Grundgleichung; später versuchte Andrade seine Formel zur Form $\eta v^{3/2} = A \cdot e^{c/vT}$ zu verbessern. Gleiche Formeln wie die Arrhenius-Gleichung erhielten auch Karrer, Berl und Umstätter (19), indem sie die Viskosität hervorgerufen denken durch die Anziehungskräfte zwischen Molekülen und diese Anziehungskräfte mit Temperatursteigerung aufgelockert betrachten. Zur gleichen Formel gelangen auch Berl und Umstätter (18) bei mathematischer Behandlung der Molekülbewegungen als Schwingungen verschiedener Amplitude.

Eyring (4) erhält aus den früher erwähnten Anschauungen die Formel:

$$\eta = \frac{N}{v} \cdot e^{\frac{F^*}{RT}}.$$

Auch diese Formel läßt sich auf die Arrheniussche Grundgleichung zurückführen. Einen schönen Überblick über die verschiedenen möglichen Kräfte zwischen Flüssigkeitsmolekülen gibt L. Grunberg (37) in einer zusammenfassenden Übersicht seiner Arbeiten mit H. Nissan.

Die der Arrheniusschen Grundgleichung ähnlichen Formeln geben jedoch das Viskositäts-Temperaturverhalten der meisten Stoffe nur unvollkommen wieder. Trägt man eine experimentell gefundene Viskositäts-Temperaturkurve in einem $\log \eta - 1/T$ Koordinatensystem auf, so müßte sich, bei strenger Gültigkeit der oben erwähnten Formeln, eine Gerade ergeben. Man erhält jedoch zumeist mehr oder minder gekrümmte Kurven. Es wurde daher schon früher nach einer Formel gesucht, die der Wirklichkeit besser entspricht, und auch in der abgeleiteten Formel von E. L. Lederer (17)

$$\log \eta = \frac{q_0}{RT} - 2{,}75 \log T + E \cdot T + C$$

und der Formel nach Tammann-Hesse (9) und G. E. S. Fulcher (21)

$$\log \eta = a + \frac{b}{T - T_0}$$

gefunden.

Erklärung der Krümmung der $\log \eta - 1/T$-Kurven:

Eine Erklärung der Krümmung erscheint nach zwei Arten möglich:

. Die Grundgleichung von Arrhenius und alle anderen ihr ähnlichen Beziehungen gelten nur unter der Voraussetzung, daß b, die Aktivierungsenergie, als unabhängig von der Temperatur betrachtet werden kann. Nimmt man dagegen eine Temperaturabhängigkeit von b an, dann erhält man die Krümmung in den $\log \eta - 1/T$-Kurven. Die von Lederer angegebene Formel, die den experimentell gefundenen Kurven besser entspricht, ist durch Behandeln von b als Funktion der Temperatur entstanden. Lederer leitet zuerst allgemein eine Formel ab, aus der Vorstellung, daß zur Erzielung des Fließens gegen den gesamten Binnendruck der Flüssigkeit Arbeit zu leisten ist, und erhält eine der Arrhenius-Gleichung entsprechende Formel:

$$\log \eta = \frac{q}{RT} + C.$$

In dieser Formel wird nun q als temperaturabhängig angenommen und nach der allgemeinen Dampfdruckformel wie folgt beschrieben:

$$q \quad q_o + \alpha T + \varepsilon T^2.$$

Lederer kommt dann durch Einsetzen f seine schon weiter oben angegebene ormel:

$$\log = \frac{q_o}{RT} - 2{,}75 \cdot \log T + E \cdot T + C.$$

Auch die Formel nach Tammann und Fulcher $\log \eta = a + \frac{b}{T - T_o}$ beschreibt das Viskositäts-Temperaturverhalten über große Bereiche richtig. In dieser Formel ist b temperaturunabhängig angenommen, dagegen erscheint die Temperatur durch ein Zusatzglied korrigiert. Diese Formel ergibt selbstverständlich im $\log \eta - 1/T$-Koordinatensystem nur gekrümmte Kurven; es werden dagegen Gerade erhalten, wenn man $\log \eta$ gegen $1/T - T_o$ aufträgt.

Beide Arten, die Form, in der b temperaturabhängig angenommen wird, und die Form mit dem Zusatzglied T_o und temperaturunabhängigem b, sollen nach F. Gutmann und L. M. Simmons (38) mathematisch gleichwertig sein.

Es läßt sich aber durch eine ganz einfache Kurvendiskussion zeigen, daß die Lederer-Formel und die Formel nach Tammann doch Unterschiede aufweisen.

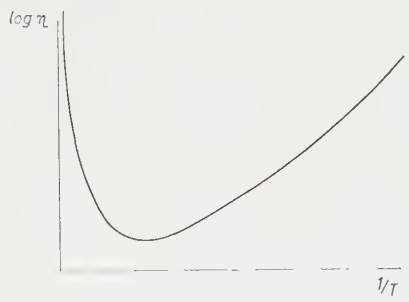


Abb. 1. Viskositäts-Temperaturfunktion nach Lederer

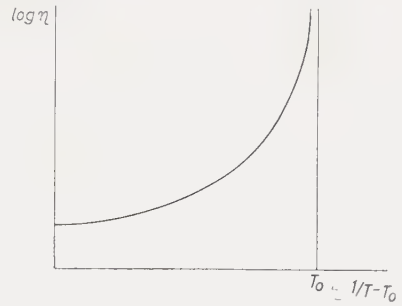


Abb. 2. Viskositäts-Temperaturfunktion nach Tammann-Fulcher

Entwickelt man b als Funktion von T wie Lederer, erhält man

$$\log \eta = a + \frac{b_o}{T}(1 + \alpha T + \beta T^2 + \ldots.)$$

und weiter

$$\log \eta = a + \frac{b_o}{T} + a\, b_o + \beta\, b_o\, T + \ldots..$$

Läßt man in dieser Formel T gegen 0 gehen, so wird $\log \eta \to \infty$, d. h. die Kurve läuft gegen $1/T \to \infty$ und $\log \eta \to \infty$ aus. Läßt man andererseits $T \to \infty$ gehen, steigt $\log \eta$ wieder auf ∞. Es ergibt sich die in Abb. 1 gezeigte Kurvenform.

Wird in der Formel

$$\log \eta = a + \frac{b}{T \quad T_o}$$

$T \to T_o$, läuft $\log \eta$ asymptotisch gegen ∞ aus. Bei $T \gg T_o$ und $T \to \infty$ erhält man für den $\log \eta$ den Grenzwert a, also die in Abb. 2 gezeigte Kurvenform.

Zeichnet man die experimentell gefundenen Werte für die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur in einem $\log \eta - 1/T$-Koordinatensystem, dann erhält man die Kurvenform der Abb. 2 und nicht die der Abb. 1. Weiter kann man wohl schwerlich ein temperaturabhängiges b bejahen, wenn Abb. 1 fordert, daß bei Weitersteigerung der Temperatur die Vis-

kosität wieder zunehmen und sogar gegen ∞ gehen muß. Es ist daher der Tammann-Fulcher-Formel der Vorzug zu geben. Weitere starke Stützen für die Ansicht, daß b temperaturunabhängig ist, werden später angeführt.

Die Krümmung der $\log \eta - 1/T$-Kurven ist also nicht auf die Temperaturabhängigkeit von b, sondern auf das Temperaturkorrekturglied T_o zurückzuführen. Für die Auswertung der eigenen Versuche wurde aus obigen Gründen, den Verhältnissen ausgezeichnet entsprechend, die Tammann-Fulcher-Gleichung herangegezogen.

Das T_o in der Formel ist für verschiedene Flüssigkeiten sehr unterschiedlich. Bei manchen Flüssigkeiten z. B. verschwindet T_o vollkommen, diese Flüssigkeiten genügen der einfachen Beziehung $\log \eta = a + \frac{b}{T}$. Man hat gefunden (vergl. E. Berger (39)), daß T_o für nicht assoziierte Flüssigkeiten praktisch gleich Null ist, bei assoziierenden Flüssigkeiten nimmt T_o jedoch größere Werte an. Assoziierende Flüssigkeiten verhalten sich also schon bei der Temperatur T_o wie die idealen Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkt, d. h. es tritt schon bei $T_o > 0^0$ K eine gegenseitige Berührung der Moleküle ein (K. Meyer-Bjerrum (40)). Später wurde auch die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Gewichtes von assoziierenden Flüssigkeiten so gefunden, als ob unter der Temperatur T_o nur mehr ein starrer Körper vorliegen würde (E. Salzwebel (41), E. Berger (42)).

In gleicher Weise deutet Tammann (2 und 9) T_o als diejenige Temperatur, bei der sich die Moleküle der Flüssigkeit eben gegenseitig berühren und ein starrer fester Körper vorliegt und daher die Viskosität unendlich herrschen muß.

Die Viskositäts-Temperaturkurven gehen jedoch nicht bis zur Temperatur T_o, sondern biegen vorher, bei einer Viskosität von 10^{13} Poise, um (für alle Gläser annähernd gleich). Diese Temperatur, entsprechend 10^{13} Poise, wird nach E. Berger (43) der Transformationspunkt der Gläser genannt. Er ist für alle Gläser ein ausgezeichneter Punkt. Nicht nur die Viskositätskurve zeigt bei dieser Temperatur ein Umbiegen, sondern auch andere physikalische Eigenschaften der Gläser weisen an dieser Stelle Anomalien auf.

Das Viskositätsverhalten im Vergleich zu anderen physikalischen Eigenschaften der Gläser

Betrachtet man eine $\log \eta - 1/(T - T_o)$-Kurve über einen sehr großen Bereich (Abb. 3), so erkennt man, daß die Tammann-Fulcher-Formel keine unbeschränkte Gültigkeit besitzt, sondern das Viskositätsverhalten nur in einem begrenzten Bereich richtig wiedergibt. Dieser Gültigkeitsbereich ist zwar sehr groß, er reicht von niedrigen Viskositäten von wenigen Poise bis zu 10^{13} Poise. Bei Viskositäten über 10^{13} Poise zeigt die Kurve eine Abflachung, die Viskosität nimmt bei weiterer Temperaturerniedrigung nicht mehr im selben Maße, sondern nur mehr wenig, zu. Der Punkt (bzw. das Intervall), bei der die Kurve umbiegt, stellt eine Stoffkonstante dar und entspricht dem Transformationspunkt.

An diesem Transformationspunkt zeigen die Gläser noch verschiedene andere Anomalieerscheinungen. Eine gute übersichtliche Zusammenstellung dieser Anomalien findet sich bei Tammann (2) und bei E. Berger (39). Außer der beschriebenen Abflachung der Viskositätskurve werden noch folgende Anomalien gefunden (vgl. Abb. 3–7):

Ausdehnungskoeffizient (Abb. 4): Der Ausdehnungskoeffizient nimmt zuerst bei tiefen Temperaturen, weit unterhalb des Tranformationspunktes, langsam und linear mit der Temperatur zu, beim Transformationspunkt wird der Ausdehnungskoeffizient sprunghaft größer, um bei weiterer Temperatursteigerung über dem Transformationspunkt wieder langsam und linear mit der Temperatur anzusteigen.

Spezifische Wärme (Abb. 5): Die spezifische Wärme nimmt bis unter den Tfp. langsam mit der Temperatur zu, um am Tfp. sprunghaft höhere Werte anzunehmen, und zeigt dann über dem Tfp. wieder ähnliche Temperaturabhängigkeit wie darunter. Erst bei sehr hohen Temperaturen, weit über dem Schmelzpunkt, nimmt die spezifische Wärme wieder stärker mit der Temperatur zu.

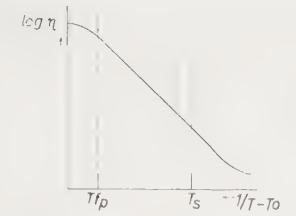
Elektrische Leitfähigkeit (Abb. 6): Die elektrische Leitfähigkeit der Gläser zeigt ein Temperaturverhalten, das dem der Viskosität sehr ähnlich ist. Beim Auftragen von $\log \eta$ gegen $1/T - T_o$ erhält man, wie bei der Viskosität zwischen dem Transformationspunkt und sehr hohen Temperaturen, Gerade, beim Transformationspunkt gegen niedrige Temperaturen wieder eine Abflachung wie bei der Viskosität.

Wärmeleitfähigkeit (Abb. 7): Die Wärmeleitfähigkeit nimmt unter dem Transformationspunkt zuerst mit wachsender Temperatur langsam zu, um beim Transformationspunkt sprunghaft gegen kleine Werte abzufallen, und nimmt dann allmählich wieder zu.

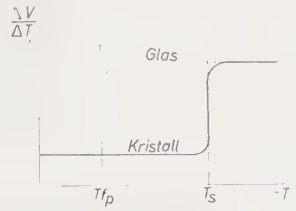
Brechungsvermögen: Vor und nach dem Transformationspunkt lineare Temperaturabhängigkeit, beim Transformationspunkt sprunghafter Übergang.

Dielektrizitätskonstante: Verhalten wie beim Brechungsvermögen, am Transformationspunkt anomal schnelles Anwachsen.

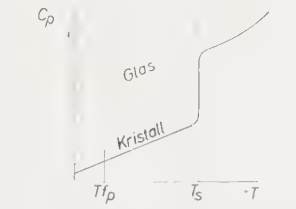
Alle diese Anomalien lassen sich nach Tammann (2) folgendermaßen erklären:



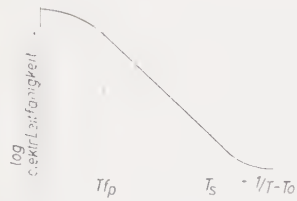
b. 3. Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur



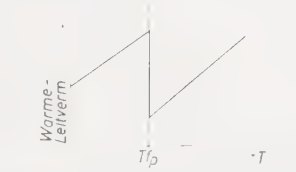
b. 4. Zusammenhang zwischen Ausdehnungsververhalten und Temperatur



b. 5. Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Temperatur



b. 6. Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur



b. 7. Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und Temperatur

Im geschmolzenen Glas sind die Moleküle relativ frei eglich, bei Temperaturerniedrigung nähern sich die einen Moleküle einander und kommen am Transmationspunkt sehr weit in die Bereiche ihrer gegenigen Kraftfelder, wodurch ziemlich plötzlich die e Beweglichkeit der Moleküle aufgehoben wird. Für spezifische Wärme z. B. ergibt sich daraus, daß diese Transformationspunkt durch Wegfall verschiedener Freiheitsgrade fast sprunghaft kleiner werden muß. Weiter läßt sich die Anomalie in der Viskositäts-Temperaturkurve leicht damit erklären, daß bei Temperaturerniedrigung unter den Transformationspunkt infolge Berührung der Wirkungssphären der Moleküle eine weitere Annäherung nicht mehr im früheren Ausmaß möglich ist, die Viskosität proportional dem freien Raum zwischen den Molekülen ebenso nicht mehr im früheren Maße zunehmen kann.

Bei Untersuchungen der erzwungenen Doppelbrechung an Gläsern fanden Tammann und Hartmann (44), daß die Doppelbrechung bei Temperaturen über dem Transformationspunkt rasch abklingt, dagegen bei Temperaturen unter dem Transformationspunkt sehr lange bestehen bleibt. Hierin sieht Tammann eine wertvolle Stütze für seine Ansicht, daß beim Transformationspunkt eine Berührung der Kraftfelder der Moleküle eintritt und dadurch die freie Beweglichkeit der Moleküle aufgehoben erscheint. Die Gläser zeigen also unter dem Transformationspunkt ein vollkommen anderes Verhalten als über dem Transformationspunkt. Oberhalb des Transformationspunktes kann der Glaszustand als hochviskoser Flüssigkeitszustand beschrieben werden, unterhalb davon nimmt das Glas die Eigenschaften eines festen, spröden Körpers an (G. Tammann, A. Kohlhaas (45)). Es wurde weiter gefunden, daß diese Sprungtemperatur der Transformationspunkte für alle Gläser bei gleicher Viskosität ($10^{12{,}75}$ — 10^{13} Poise) liegt. Ein Beweis, daß der Transformationspunkt für alle Stoffe bei gleicher Viskosität liegen muß, wurde durch Untersuchungen der dichtesten Packung von Pulvern zu führen versucht. Es wurde gefunden, daß bei Erreichen der dichtesten Packung von Pulvern das Verhältnis Volumen der Teilchen zu Gesamtvolumen ziemlich genau eine Konstante darstellt und unabhängig von der Korngröße der Pulver ist (46), [siehe auch E. Manegold und R. Hofmann, K. Solf (47)].

Beziehung zwischen Transformationspunkt und T_o

Stellt nach der oben angegebenen Definition der Transformationspunkt die Temperatur dar, bei der sich die Einzelmoleküle in der Flüssigkeit so einander genähert haben, daß sich ihre Wirkungssphären berühren, die freie Beweglichkeit aufgehoben und das Glas in einen festen, spröden Zustand übergegangen ist, dann ist T_o nach der Definition von Tammann (2) die Temperatur, bei der das Gesamtvolumen der Flüssigkeit vom Volumen der Teilchen vollständig erfüllt ist.

Bei T_o ist dann das Verhältnis Volumen der Teilchen zu Gesamtvolumen gleich 1, während dieses Verhältnis beim Transformationspunkt eine Konstante, aber kleiner 1 ist. Es ist leicht einzusehen, daß T_o ein rein theoretischer, praktisch nicht zu erreichender Punkt ist, erhalten durch Extrapolation der Eigenschaften im flüssigen bzw. glasartigen Zustand.

E. Berger (39) beschreibt im Einklang mit Tammann T_o als die Temperatur, bei der sich die Flüsssigkeit wie am absoluten Nullpunkt verhält, das Volumen der Flüssigkeit ist vollkommen vom Volumen der einzelnen Teilchen erfüllt.

Die Konstante b in den Viskositäts-Temperaturformeln

In der allgemeinen Grundgleichung von Arrhenius,

$$K = a \cdot e^{-b/T},$$

geltend für die Temperaturabhängigkeit verschiedener physikalischen Eigenschaften, stellt b die sogenannte Aktivierungsenergie dar. Eyring bezeichnet dieselbe Konstante als Viskositätsenergie. Es wurde von verschiedenen Autoren bereits versucht, einen Zusammenhang zwischen b und anderen physikalischen Größen zu finden.

So stellten z. B. H. Eyring, Powell und Roseveare (48) einen linearen Zusammenhang zwischen der „freien Viskositätsenergie" und der Verdampfungswärme der Flüssigkeiten fest. Weiter fanden L. Grunberg und A. H. Nissan (49) die Viskositätsenergie nichtassoziierter Flüssigkeiten annähernd gleich der Kohäsionsenergie (nach Harkins), wenn beide in cal/Mol ausgedrückt werden. Für assoziierte Flüssigkeiten ist die Viskositätsenergie jedoch 1,5–3,5 mal größer als die Kohäsionsenergie, und zwar setzt sich die Viskositätsenergie in diesem Falle zusammen aus Kohäsionsenergie + Assoziationsenergie (L. Grunberg, A. H. Nissan (50)). Es darf heute wohl als gesichert angenommen werden, daß die Viskositätsenergie b in innigem Zusammenhang steht mit den Bindungskräften zwischen den Molekülen, ohne jedoch vorläufig Genaueres über den Zusammenhang aussagen zu können.

Es wird auch viel die Frage diskutiert, ob die Viskositätsenergie von der Temperatur abhängig ist oder ob sie eine Stoffkonstante darstellt. Für nichtassoziierende Flüssigkeiten ist die Temperaturunabhängigkeit von b heute schon erwiesen, für assoziierende Flüssigkeiten gehen die Meinungen der einzelnen Forscher noch auseinander. Jedoch neigt die Mehrzahl zur Ansicht, b auch für assoziierende Flüssigkeiten als temperaturunabhängig anzunehmen. Das würde aber bedingen, daß der Assoziationsgrad, unabhängig von der Temperatur, gleich bleiben müßte. Stützen für die Anschauung, daß der Assoziationsgrad wenigstens in einem begrenzten Temperaturbereich und damit die Bindungskräfte zwischen den Molekülen konstant bleiben, ergeben sich aus den Viskositätsmessungen. Die Gültigkeit der Tammann-Fulcher-Gleichung in der gefundenen guten Annäherung und in diesem großen Temperaturbereich ist nur unter der Annahme der Temperaturkonstanz von b zu erklären. Die Formel von Lederer beschreibt das Viskositäts-Temperaturverhalten, wie es experimentell gefunden wird, nur mit schlechter Annäherung. Eine weitere Stütze für Temperaturunabhängigkeit von b ergaben Messungen der Oberflächenspannungen von Gläsern in Abhängigkeit von der Temperatur (G. Tammann und H. Rabe (51)). Tammann und Rabe fanden, daß die unterkühlbaren Gläser eine von dem normalen Wert von — 2,2 abweichende Eötvössche Konstante aufweisen, d. h. die Gläser müssen assoziiert sein. Messungen am Jenaer Geräteglas ergaben z. B. für die Eötvössche Konstante den Wert von — 1,0. Die Oberflächenspannung ändert sich in weitem Temperaturbereich vollkommen linear mit der Temperatur, der Assoziationsgrad der Gläser ist also in dem untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig. Würde sich der Assoziationsgrad ändern, dann dürfte die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung keine lineare sein, sondern es müßten sich gekrümmte Kurven ergeben.

Die Abhängigkeit des Viskositätsverhaltens der Gläser von der Zusammensetzung

Entsprechen die Vorstellungen über den Zusammenhang der Viskositätsenergie und den Bindungskräften zwischen den Molekülen den Tatsachen, so muß sich auch eine Abhängigkeit des Viskositätsverhaltens der Gläser von der Zusammensetzung ergeben. Betrachtet man z. B. ein Zweistoffsystem, in dem die beiden Komponenten verschiedene Bindungskräfte zwischen ihren Molekülen aufweisen, und mischt man die beiden Komponenten in wechselndem Verhältnis miteinander, so könnten sich die Bindungskräfte in der Mischung linear mit der Zusammensetzung ändern. Wie jedoch aus den Dampfdruckdiagrammen bekannt ist, wird diese Forderung nur von ganz wenigen Systemen erfüllt. Die meisten Systeme zeigen davon mehr oder minder große Abweichungen, die besonders stark und ausgeprägt sind, wenn die beiden Komponenten Verbindungen miteinander eingehen können. Genau so kann man bei solchen Systemen erwarten, daß sich auch das Viskositätsverhalten nicht linear mit der Zusammensetzung ändert, sondern größere oder kleinere Abweichungen zeigt.

In einer zusammenfassenden Arbeit betrachten Tammann und M. E. Pillsbury (52) die Viskositätsisothermen aller 54 damals bekannten binären Systeme. Sie konnten dieselben in 4 Gruppen einteilen: Abb. 8. Gruppe a: Auf der Viskositätsisotherme und im Zustandsdiagramm treten Maxima auf. 1. Die beiden

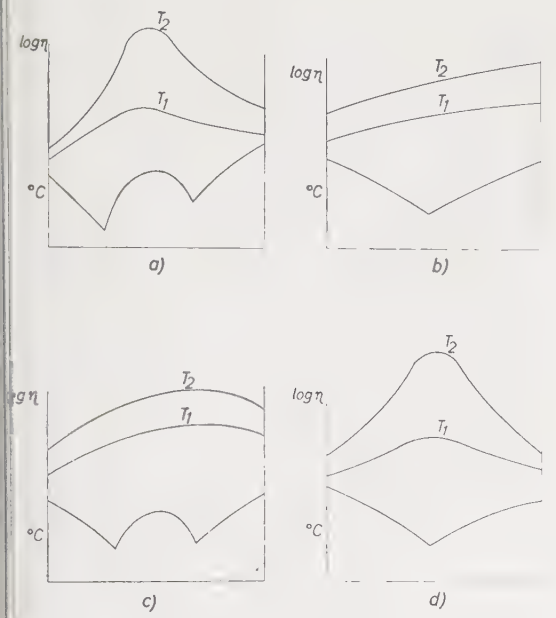


Abb. 8. Grundtypen von Viskositätsisothermen binärer Mischungen

axima fallen hinsichtlich der Zusammensetzung zu-mmen. 2. Die Maxima sind gegeneinander verschoben. ruppe b: Weder in der Viskositätsisotherme noch im stands diagramm ausgezeichnete Punkte. Gruppe c: e binäre Mischung zeigt eine Verbindung, auf der skositätsisotherme dagegen kein Maximum. Gruppe d: f der Viskositätsisotherme ein ausgesprochenes Maxi-um, dagegen keine Verbindungsbildung bekannt.

Die Verfasser versuchen in der zitierten Arbeit diese erschiedenheiten zu erklären. Als sehr schönen Erfolg nnten Tammann und Pillsbury zeigen, daß im stem Äthylalkohol-Wasser im Schmelzpunktsystem e Verbindung $C_2H_5OH \cdot 4\,H_2O$ wegen inkongruenten hmelzens übersehen wurde. Sie fanden in den Vis-sitätsisothermen an Stelle dieser Verbindung deut-he Maxima. Auf Grund dieser Maxima überprüften Verfasser das Schmelzpunktdiagramm und konnten e erwähnte Verbindung finden.

Bei Untersuchungen der Viskosität geschmolzener tallegierungen in jüngster Zeit wurden von Geb-rd (53) ebenfalls starke Extrema an Stellen von Ver-ndungen gefunden. Diese Untersuchungen stellen eder eine wertvolle Stütze für die Ansicht dar, daß s Viskositätsverhalten der Stoffe von der Zusammen-zung abhängig ist.

Bisher wurden jedoch nur die Viskositäts-othermen über der Zusammensetzung ntersucht und das Temperaturverhalten r Viskosität vollkommen außer acht ge-ssen. Bei konsequenter Weiterentwick-ng dieser Gedankengänge muß man hließlich auf die in der eigenen Arbeit be-hriebene Art der Auswertung nach der ammann-Beziehung kommen. Die Kon-nten dieser Formel a, b, T_o haben einen utlichen Zusammenhang mit den physi-lischen Eigenschaften der Gläser, wenn ch dieser Zusammenhang vorläufig noch nicht exakt mathematisch zu erfassen und bis jetzt nur begrifflicher Natur ist.

In dieser Richtung versuchte auch R. Linke (54, 55, 56) den Einfluß der Konstitution auf die Viskosität der Flüssigkeiten zu untersuchen. Er betrachtete die sechs möglichen binären Mischungen zwischen Benzol, Toluol, Chlorbenzol und Cyclohexan und wertete die Viskositätstemperaturkurve nach der Andrade-Gleichung aus:

$$\log \eta = a + \frac{b}{T}$$

Beim Auftragen der erhaltenen Werte für a und b über der Zusammensetzung konnte Linke jedoch keinen eindeutigen Zusammenhang finden. Die Gründe dafür dürften verschiedener Natur sein; in erster Linie wurden die Messungen wohl bei zu hoher Temperatur über dem Schmelzpunkt durchgeführt (siehe nächster Abschnitt). Die in den eigenen Arbeiten gefundenen Zusammenhänge sind eindeutig und liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen.

Genau so wie das Viskositätsverhalten und das T_o von der Zusammensetzung der Gläser abhängig ist, muß sich auch der Transformationspunkt der Gläser mit der chemischen Zusammensetzung ändern. Diese Ansicht ist durch Messungen von M. Samsoen (57) an Gläsern des Systems Na_2O-SiO_2 bestätigt. Samsoen fand an Stelle des Eutektikums bei 38% Na_2O ein Maximum der Ausdehnung und ein Minimum der Anomalietemperatur, weiter bei ungefähr 27% Na_2O wieder ein Minimum der Anomalietemperatur, an den Stellen von Verbindungen zeigen sich maximale Werte für den Transformationspunkt.

Vorstellungen über den Glaszustand

Die bisherigen Überlegungen haben ergeben, daß die Gläser im erweichten Zustand, d. h. über dem Transformationspunkt, assoziierte Flüssigkeiten darstellen und daß sich der Assoziationsgrad nicht merklich mit der Temperatur ändert.

Ferner zeigt die Viskosität einen eindeutigen, wenn auch noch nicht klaren Zusammenhang mit der Zusammensetzung bzw. Struktur der Gläser, es scheinen also die Verhältnisse des kristallisierten Zustandes bei den Systemen auch im flüssigen Zustand noch eine beschränkte Gültigkeit zu besitzen.

Wie Röntgenaufnahmen geschmolzener Metalle und Legierungen H. Hendus (58) ergeben haben, herrscht auch in den Metallschmelzen keine vollkommene Regellosigkeit in der Anordnung der einzelnen Moleküle. Die Röntgenaufnahmen der geschmolzenen Metalle zeigen verwaschene Ringe an Stelle der scharfen Linien bei den entsprechenden kristallinen Phasen. Durch Auswertung dieser Röntgenaufnahmen ergibt sich, daß die Wahrscheinlichkeit, ausgehend von einem bestimmten Atom in einem bestimmten Abstand — entsprechend der Gitterkonstanten der kristallinen Phasen —, wieder ein Atom anzutreffen, nicht gleich $^1/_2$ ist, sondern zwischen $^1/_2$ und 1 liegt. Die Wahrscheinlichkeit von 1 würde einem vollkommen geordneten Zustand, wie er z. B. in einem idealen Kristall vorliegt, entsprechen, die Wahrscheinlichkeit $^1/_2$ einen vollkommen ungeordneten Zustand beschreiben. Es herrscht also in den Flüssigkeiten

eine gewisse Regelmäßigkeit in der Anordnung der Moleküle, die jedoch nicht so weit geht, daß man von einem Vorhandensein von Kristalliten in der Flüssigkeit sprechen kann. Bei Temperaturerniedrigung zeigen die Röntgenaufnahmen etwas schärfer und intensiver werdende Linien, in den Wahrscheinlichkeitskurven wird die Wahrscheinlichkeit immer größer und nähert sich 1; der Ordnungszustand nimmt also mit fallender Temperatur zu. Es wird aber auch knapp über dem Schmelzpunkt noch nicht die Wahrscheinlichkeit 1 erreicht und keine vollkommene Ordnung erzielt. Mit steigender Temperatur dagegen werden die Röntgeninterferenzen immer verwaschener, die Ringe breiter und weniger intensiv, der Ordnungszustand in den Flüssigkeiten wird immer kleiner, um bei weiterer Temperaturerhöhung schließlich in den ungeordneten Zustand überzugehen.

Ganz entsprechend fanden R. G. W. Wykoff und G. W. Morey (59) in Röntgenaufnahmen von Gläsern derartige Ordnungslinien, die mit steigender Temperatur etwas aufweiten, immer breiter und schwächer werden.

Durch einen gewissen Ordnungszustand in den Gläsern und die Anschauung, daß die Viskosität eine Funktion der inneren Kräfte in den Flüssigkeiten ist, läßt sich auch die Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung der Gläser erklären. Weiter läßt sich auch aussagen, daß ein Zusammenhang des Viskositätsverhaltens mit der Zusammensetzung nur in einem gewissen Viskositätsbereich erhalten werden kann. Bei höheren Temperaturen wird der Ordnungszustand in den Flüssigkeiten immer geringer und damit auch die Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung. Darin dürfte auch der Hauptgrund zu suchen sein, daß bei den schon zitierten Untersuchungen des Viskositätsverhaltens binärer Mischungen, zusammengestellt von Tammann und Pillsbury (52), und bei den Untersuchungen von R. Linke (54, 55, 56) keine eindeutigen Zusammenhänge gefunden wurden. In den eigenen Viskositätskurven wurde bei höheren Temperaturen — Viskositäten von 50—100 Poise entsprechend — ein Abbiegen festgestellt. Dieses Abbiegen bei höheren Temperaturen dürfte ebenso wieder damit zu erklären sein, daß erstens der Ordnungszustand verschwindet und zweitens speziell bei den anorganischen Gläsern der bis zu diesen Temperaturen konstant bleibende Assoziationsgrad nicht mehr erhalten bleibt, sondern sich die assoziierten Komplexe zunehmend zu dissoziieren beginnen. Ganz entsprechend wurde auch bei Messungen der spezifischen Wärme von Gläsern gefunden, daß diese vom Tfp. bis zu recht hohen Temperaturen nur wenig steigt und erst dann langsam stärker anzusteigen beginnt (s. Abb. 5). Dies wäre ebenfalls durch beginnende Dissoziation der Komplexe zu erklären.

Um die in den eigenen Arbeiten gefundenen Zusammenhänge zwischen Viskositätsverhalten und Zusammensetzung der Gläser auch an deren Systemen zu überprüfen, wurde versucht, das reichhaltige Beobachtungsmaterial von McCaffery (60), wie die eigenen Werte, nach der Tammann-Fulcher-Gleichung auszuwerten. McCaffery gab von über 100 Gläsern der Zusammensetzung SiO_2 — Al_2O_3 — CaO und SiO_2 — Al_2O_3 — MgO die Viskositätskurven an, und zwar für Temperaturbereiche von 1200—1600 Grad, entsprechend Viskositäten von 5 bis gegen 100 Poise. Die Messungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter durchgeführt. Beim Zeichnen der Viskositätstemperaturkurven zeigen sich, ganz gleich wie bei den eigenen Gläsern, bei geringen Viskositäten um 50 Poise Knicke und Abbiegen der Kurven, die wahrscheinlich auf das Aufspalten der assoziierten Moleküle zurückzuführen sind. Da leider die Messungen von McCaffery nur bis zu Viskositäten um 100 Poise und nicht gegen höhere Viskositäten weiter verfolgt wurden, konnten seine Kurven nicht nach der von uns angegebenen Methode ausgewertet werden. Für eine richtige Auswertung nach der Tammann-Fulcher-Gleichung ist es notwendig, in einem Temperaturbereich zu bleiben, in dem der Koeffizient b konstant ist; d. h. die „Viskositätsenergie" und damit der Assoziationsgrad müssen über den betrachteten Bereich gleich sein.

Dieser Bereich scheint nach den eigenen Versuchen und dem Abbiegen in den Kurven von McCaffery bei Viskositäten größer als 100 Poise zu liegen und sich bis zu sehr hohen Viskositäten zu erstrecken. Bei sehr hohen Viskositäten — Temperaturen unter dem Schmelzpunkt der den Gläsern zugrundeliegenden kristallinen Phasen — zeigten die eigenen Kurven ebenfalls Abweichungen vom normalen Verhalten. Diese kommen wahrscheinlich durch feinste Kristallausscheidungen in der Flüssigkeit zustande, da Natronsilikatgläser mit 25 — 45 % Na_2O schon relativ leicht zur Entglasung neigen. Derartige Kristallausscheidungen fanden auch Heidtkamp und Endell (27) in demselben System.

Folgerungen aus den eigenen Versuchen

Das eingehende Literaturstudium und die eigenen Beobachtungen erbrachten eine recht große Wahrscheinlichkeit für die Ansicht, daß die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen, die im kristallisierten Zustand herrschen, auch im flüssigen bzw. im Zustand der erweichten Gläser weiterwirken. Es kann als gesichert angenommen werden, daß die Viskosität eine Funktion dieser inneren Kräfte in den Flüssigkeiten darstellt; daher auch ergeben sich die gefundenen Zusammenhänge zwischen Viskositätsverhalten und der Zusammensetzung.

Nun hängen aber andere physikalische Eigenschaften wie Ausdehnungsverhalten, spezifische Wärme, Dichte usw. von denselben inneren Kräften ab. Es ist daher zu erwarten, daß diese bei exakt durchgeführten Messungen in einem richtigen Temperaturgebiet (gleichbleibende Assoziationsverhältnisse) dieselben oder zum mindesten sehr ähnliche Abhängigkeiten von der Zusammensetzung zeigen wie die Viskosität. Es wäre zur Stützung der entwickelten Ansichten sehr wertvoll, z. B. die Dichte bzw. die Dichte — Temperaturfunktion in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und auch die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Zusammensetzung genau durchzumessen. Ähnliche Abhängigkeiten und wertvolle Rückschlüsse müßten sich ergeben, wenn man die Bindungskräfte zwischen den Molekülen selbst erfassen würde, z. B. durch Messung der Lösungswärme der Gläser in verdünnter Flußsäure.

Die praktische Bedeutung der erhaltenen Ergebnisse für das Zustandsdiagramm Na_2O — SiO_2 und allgemein für die Aufstellung ähnlicher Systeme wird in einer späteren Arbeit noch eingehender erörtert werden.

Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, daß auch Sicherung der gefundenen Zusammenhänge an zahlreichen anderen Systemen Viskositätsmessungen und die entwickelte Auswertung nach der Tammann-Fulcher-Gleichung geeignet erscheinen, zur Strukturaufklärung in Gläsern herangezogen zu werden.

Zusammenfassung

Im theoretischen Teil der Arbeit wurde zuerst die verwendete Viskositäts-Temperaturbeziehung nach Tammann-Fulcher eingehend diskutiert und den anderen Viskositäts-Temperaturformeln gegenübergestellt. Es konnte gezeigt werden, daß die Tammann-Fulcher-Formel das Viskositäts-Temperaturverhalten der Gläser am besten und mit sehr guter Genauigkeit wiederzugeben vermag, und weiter konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß zumindest die Koeffizienten b und T_o mit anderen physikalischen Größen zusammenhängen. Es ist daher anzunehmen, daß die Tammann-Fulcher-Beziehung, obwohl empirisch gefunden, doch die Viskositätsverhältnisse in den Gläsern richtig zu beschreiben imstande ist.

Ferner wurde im theoretischen Teil versucht, an Hand zahlreicher Literaturzitate und der eigenen Beobachtungen, ein Bild über den glasartigen Zustand zu entwickeln. Die Gläser stellen demnach unterkühlte Flüssigkeiten dar, die weitgehend assoziiert und in denen die einzelnen Moleküle nicht vollkommen regellos verteilt sind, sondern ein gewisser Ordnungszustand herrscht nach Art der „Überstrukturen" in metallischen Phasen. Der Assoziationsgrad ist in einem ziemlich weiten Temperaturbereich konstant, der Ordnungszustand verschwindet erst bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkt.

Schrifttum

1) Eitel, W., Physikalische Chemie der Silicate (Leipzig 1942).
2) Tammann, G., Der Glaszustand (Leipzig 1932).
3) Umstätter, H., Viskosimetrie und Rheometrie (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952).
4) Glasstone, S., H. Eyring und K. J. Laidler, The theory of rate processes (New York 1941).
5) Ubbelohde, L., Zur Viskosimetrie (Leipzig 1936).
6) Hatschek, A., Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1936).
7) Thiene, H., Glas (Jena 1938).
8) Behrendt, G. und Th. Kootz, Stahl-Eisen **69**, 399 (1949).
9) Tammann, G. und W. Hesse, Z. anorg. Ch. **156**, 245 (1926).
10) Arndt, K., Z. Elektroch. **13**, 578 (1907).
11) Arndt, K., Z. Apparat **3**, 549 (1908).
12) Hänlein, W., Glast. Ber. **10**, 126 (1932).
13) Margules, M., Sitzungsb. d. Wiener Akad. **83** II, 588 (1881).
14) Fawsitt, C. E., J. chem. Soc. Transact. **69**, 1209 (1908).
15) Lillie, H. R., J. Amer. ceram. Soc. **14**, 502 (1931); **16**, 616 (1933).
16) Walther, C., Maschinenbau **10**, 671 (1931).
17) Lederer, E. L., Kolloid-Beih. **34**, 280 (1932).
18) Umstätter, H. und E. Berl, Kolloid-Beih. **34**, 1 (1931/32).
19) Karrer, E. Berl und H. Umstätter, Z. phys. Chem. A. **152**, 150 (1931).
20) Arrhenius, S., Meddel Vetenskapakad. Nobelinst. **3**, 20 (1916).
21) Fulcher, G. S., J. Amer. ceram. Soc. **8**, 339, 789 (1925).
22) Washburn, E. W., G. R. Shelton und E. E. Libmann, Univ. Ill. Eng. Exper. Stat. Bull **1924**, No. 140.
23) English, S., J. Soc. Glass Technol. **8**, 205 (1924).
24) Babcock, R., J. Amer. Soc. **17**, 329 (1934); s. a. Glast. Ber. **13**, 62 (1935).
25) Preston, E. und W. E. S. Turner, J. Soc. Glass Technol. s. a. Glast. Ber. **10**, 116 (1932).
26) Morey, G. W., J. Amer. ceram. Soc. **17**, 315 (1934).
27) Heidtkamp, G. und K. Endell, Glast. Ber. **14**, 84 (1936).

28) Heidtkamp, G. und K. Endell, J. Soc. Glass. Technol. **22**, 235 (1938).
29) Preston, E., J. Soc. Glass Technol. **22**, 236 (1938).
30) Lillie, H. R., J. Amer. ceram. Soc. **22**, 367 (1939); s. a. Angew. Chem. **52**, 603 (1939).
31) Herty, C. H., Mining and met. Invest. Corp. Bull. **47**, 27 (1930).
32) Rait, J. R., A. C. M. Millan und R. Hay, J. Roy. technol. Coll. Glasg. **4**, 449 (1939).
33) Rait, J. R., J. Roy. technol. Coll. Glasg. **4**, 252 (1938).
34) Ladenburg, R., Ann. Phys. (4) **22**, 287 (1907); **23**, 447 (1907).
35) Nitschmann, H. und J. Schrade, Helv. Chim. Acta **31**, 297 (1948).
36) Andrade, C., Phil. Mag. **17**, 497, 698 (1934).
37) Grunberg, L., Kolloid-Z., **126**, 87 (1952).
38) Gutmann, F. und L. M. Simmons, J. appl. phys. **23**, 997 (1952).
39) Berger, E., Kolloid-Beih. **36**, 1 (1932).
40) Meyer-Bjerrum, K., Z. phys. Chem. **71**, 325 (1910).
41) Salzwedel, E., Ann. Phys. (5) **5**, 853 (1930).
42) Berger, E., Z. Techn. Phys. **12**, 348 (1931).
43) Berger, E., Glast. Ber. **5**, 393 (1927/28).
44) Tammann, G. und N. Hartmann, Z. anorg. Chem. **185**, 320 (1929).
45) Tammann, G., und A. Kohlhaas, Z. anorg. Chem. **182**, 51 (1929).
46) Freundlich, H. Kapillarchemie (Leipzig 1932).
47) Manegold, E., R. Hofmann und K. Solf, Kolloid-Z. **56**, 142 (1931).
48) Eyring, H., Powell und Roseveare, Ind. Eng. Chem. **33**, 430 (1941).
49) Grunberg, L., A. H. Nissan, Nature (London) **154**, 146 (1944).
50) Grunberg, L. und A. H. Nissan, Trans. Farad. Soc. **45**, 125 (1945).
51) Tammann, G. und H. Rabe, Z. anorg. Chem. **162**, 17 (1927).
52) Tammann, G. und M. E. Pillsbury, Z. anorg. Chem. **172**, 243 (1928).
53) Gebhardt, Vortrag auf der Arbeitstagung des Max Planck-Inst. Stuttgart (April 1954).
54) Linke, R., Z. phys. Chem. **188**, 11 (1942).
55) Linke, R., Z. phys. Chem. **188**, 17 (1941).
56) Linke, R., Z. phys. Chem. **188**, 191 (1941).
57) Samsoen, M., C. s. Rend. **183**, 285 (1926).
58) Hendus, H., Z. Naturforschg. **2a**, 505 (1947).
59) Wykoff, R. G. W. und G. W. Morey, J. Soc. Glass. Technol. a **1925**, 265.
60) Caffery, L. Mc., Trans. Amer. Inst. min. met. Eng. **100**, 64, 86, 122, 135 (1932).

Aus den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Einige Bemerkungen zu verschiedenen Fragen der Rheologie

Von J. Pawlowski (Leverkusen)

(Eingegangen am 22. Juni 1955)

In einer in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit hat Schultz-Grunow (1) zu verschiedenen Fragen der Rheologie Stellung genommen und einige theoretische Ausführungen von Rivlin (2) und Pawlowski (3, 4) eingehender Kritik unterworfen.

Es ist das Ziel der vorliegenden Untersuchung, die in der erstgenannten Arbeit vertretenen Auffassungen, sofern sie von grundsätzlicher Bedeutung sind, zu diskutieren und einige angeschnittene Fragen klarzustellen.

Die in diesem Zusammenhang zu behandelnden Fragen lassen sich in 3 Gruppen einteilen:

1. Diskussion rheologischer Gesetze in tensorieller Darstellung, sowie des Viskositätsbegriffes bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten.
2. Das Helmholtzsche Prinzip und die mit den rheologischen Phänomenen zusammenhängenden thermodynamischen Vorgänge.
3. Die Bestimmung der charakteristischen Stoffkonstanten aus experimentellen Daten.

Die aufgezählten Gruppen bestehen zum Teil aus einigen Punkten, die mit angehängter Dezimalstelle versehen anschließend eingehend erörtert werden sollen.

1.1

Für eine bestimmte Klasse von Fließsubstanzen nimmt man anerkanntermaßen an, daß zwischen dem Tensor der Deformationsgeschwindigkeit*) def $\mathfrak{v}$ und dem Spannungstensor $\mathfrak{P}$ ein Zusammenhang der Form

$$F(\mathfrak{P}; \operatorname{def}\mathfrak{v}) = 0 \qquad [1]$$

bestehe, den man gewöhnlich in expliziter Darstellung

$$\mathfrak{P} = f(\operatorname{def}\mathfrak{v}) \qquad [2]$$

schreibt, wobei dieser durch die Symbole F und f angedeutete Zusammenhang durch die rheologischen Eigenschaften der jeweiligen Fließsubstanz bedingt wird.

Diese Stoffklasse zeichnet sich u. a. dadurch aus, daß nur der momentane kinematische Zustand, d. h. nur der augenblicklich herrschende Tensor def $\mathfrak{v}$ den zu dem gleichen Augenblick auftretenden

*) Wir folgen der Schreibweise von Frank und Mises (5). Der Tensor def $\mathfrak{v}$ ist mit dem Formänderungsgeschwindigkeitstensor in (1) identisch.

pannungstensor $\mathfrak{P}$ bedingt, so daß sowohl ie „Vorgeschichte", als auch die Ände- ngsgeschwindigkeit, mit der sich der inematische Zustand verändert, auf den pannungszustand keinen Einfluß haben. lan muß sich selbstverständlich über die lealisierung der wirklichen Vorgänge, die ieser Konzeption zugrunde liegt, im klaren ein und sie, streng genommen, nur als usdruck eines Grenzgesetzes betrachten.

1.2

Beschränkt man sich auf solche Sub- anzen, die im Ruhezustand isotrop sind nd mithin keine kristallinen Flüssig- eiten (6) darstellen, so erkennt man, daß ie beiden Tensoren stets zueinander ko- xial gerichtet sein müssen (2, 7). Obgleich iele der eine Ruhe-Isotropie aufweisenden ubstanzen während des Fließens eine ließanisotropie zeigen, wird dadurch die oraussetzung für die Koaxialität der bei- en Tensoren keineswegs hinfällig: In An- etracht des Fehlens jeglicher sonstiger orzugsrichtung*) werden die Hauptachsen er auftretenden Anisotropie durch das ge- einsame Hauptachsensystem der beiden ensoren bestimmt. Daß die Fließaniso- opie, sobald die Substanz zur Ruhe ommt, wieder verschwindet, ist eben da- urch bedingt, daß mit dem Verschwinden er beiden Tensoren zugleich die von ihnen usgezeichneten Achsenrichtungen er- schen.

Der von Schultz-Grunow (1) gegen ie Annahme der Koaxialität beider Ten- oren geltend gemachte Einwand, daß die uftretenden Spannungen nicht augen- icklich verschwinden, sondern mehr oder eniger lang nachwirken und somit die oaxialität stören, ist physikalisch ge- hen richtig, kann jedoch für die durch e Beziehungen [1] und [2] gegebene Stoff- asse, wie im Abschn. 1.1 dargelegt ist, cht erhoben werden.

1.3

Unter den erläuterten Bedingungen läßt e rheologische Beziehung [2] eine bemer- swerte und allem Anschein nach recht uchtbare Umformung zu: wird ihre rechte ite in eine Potenzreihe nach def $\mathfrak{v}$ ent- ickelt, so kann, nach Braun und Reiner (8) sowie Truesdell (17), diese Reihe mit Hilfe der Cayley-Hamiltonschen Gleichung [9] auf die Form

$$\mathfrak{P} = A_0 \cdot J + A_1 \cdot \mathrm{def}\,\mathfrak{v} + A_2\,(\mathrm{def}\,\mathfrak{v})^2 \qquad [3]$$

gebracht werden, wobei mit J der Einheitstensor bezeichnet ist. Die in dieser Beziehung auftretenden skalaren Größen A_k hängen in einer den jeweiligen Stoff charakterisierenden Weise von den drei Invarianten K_1, K_2, K_3 des Tensors def $\mathfrak{v}$ ab. Die Tatsache, daß die ganze Mannigfaltigkeit der der Klasse [2] angehörenden Stoffe durch entsprechende Wahl dreier skalarer Funktionen

$$A_k = f_k\,(K_1, K_2, K_3) \qquad k = 0; 1; 2 \qquad [4]$$

erfaßt wird, verleiht den Größen A_k eine physikalische Bedeutung, die weit über die formal-mathematische Bedeutung der Entwicklungskoeffizienten einer Reihe hinausreicht*).

1.4

Von Schultz-Grunow (1) wird die Auffassung vertreten, daß von den beiden, im Rahmen der experimentellen Rheologie gebräuchlichen Darstellungsmöglichkeiten

$$\tau = F\,(\dot{\gamma}) \qquad [5]$$

und

$$\tau = f\,(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} = \eta \cdot \dot{\gamma} \qquad [5a]$$

nur die erste Beziehung physikalisch sinnvoll sei, da sie die unmittelbar gemessenen Wertepaare der Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und der Schubspannung τ miteinander verknüpft. Hingegen bedeutet, seiner Meinung nach, die Beziehung [5a] eine willkürliche Aufspaltung der Funktion $F\,(\dot{\gamma})$ in zwei Faktoren $f\,(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$, die jeder physikalischen Grundlage entbehrt.

Es lassen sich mehrere Gründe anführen, welche die Auffassung, daß „nur Newtonsche Flüssigkeiten eine Zähigkeit besitzen, dagegen die hochzähen Flüssigkeiten keine" (1), physikalisch untragbar erscheinen lassen. Diese Gründe sind hinreichend bekannt, so daß wir uns hier nur auf die formal-mathematischen Gesichtspunkte beschränken wollen, die ebenfalls gegen diese Auffassung sprechen.

Wir betrachten zu diesem Zwecke die Unterklasse solcher Stoffe, für die die Einschränkung $A_0 = A_2 = 0$ in der Beziehung [3] gilt.

*) Befindet sich dagegen beispielsweise eine Sus- nsion von polaren Teilchen in einem elektrischen Feld, ist die Koaxialität der beiden Tensoren im allge- inen nicht mehr gegeben.

*) Der Koeffizient A_1 wird als Schubviskosität, dagegen der Koeffizient A_2 in der angelsächsischen Literatur als cross-viscosity bezeichnet.

Diese Unterklasse umfaßt eine beachtliche Fülle der Fließphänomene, die durch entsprechende Funktion $A_1(K_1, K_2, K_3)$ dargestellt sich durch die Ähnlichkeit der Tensoren def $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{P}$ auszeichnen. Mit Rücksicht auf die vorauszusetzende Inkompressibilität der Stoffe ($K_1 = 0$) lautet die allgemeine rheologische Beziehung für die Unterklasse

$$\mathfrak{P} = A_1(K_2; K_3) \cdot \text{def}\,\mathfrak{v}. \qquad [6]$$

Bei einer reinen Schichtenströmung nehmen die beiden Tensoren bekanntlich die Gestalt

$$\text{def}\,\mathfrak{v} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad [7]$$

und

$$\mathfrak{P} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad [7a]$$

an, so daß sich die Beziehung [6] auf die Form

$$\tau \quad \frac{1}{2} A_1(K_2; K_3) \cdot \dot{\gamma} \qquad [8]$$

reduzieren läßt.

Aus [7] folgt ferner

$$K_2 = -\dot{\gamma}^2/4; \quad K_3 = 0. \qquad [8a]$$

wonach die Beziehung [8] mit der eingangs zur Diskussion gestellten Beziehung [5a] identifiziert werden kann:

$$\tau \quad \frac{1}{2} A_1(-\dot{\gamma}^2/4; 0) \cdot \dot{\gamma} \equiv f(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}. \qquad [8b]$$

Wie ersichtlich, stellt die Beziehung [5a] keineswegs eine willkürliche Aufspaltung der Beziehung [5] dar, sondern sie ist eine notwendige Folge der tensoriellen Schreibweise: die in [5a] bzw. [8b] vorkommenden Größen $f(\dot{\gamma}) \equiv 1/2\, A_1(-\dot{\gamma}^2/4; 0)$ und $\dot{\gamma}$ weisen einen unterschiedlichen Transformationscharakter auf, da $f(\dot{\gamma})$ eine skalare Größe ist, und $\dot{\gamma}$ hingegen eine Tensorkomponente darstellt. In Verbindung damit ist zu beachten, daß der Viskositätskoeffizient η folgerichtig nicht als eine Funktion von $\dot{\gamma}$ oder τ, sondern von den Invarianten eines der beiden Tensoren gemäß der Beziehung [8] aufzufassen ist (4). Wie leicht zu erkennen ist, liegt auch bei der allgemeinen Stoffklasse [3] hinsichtlich dreier A_k-Koeffizienten sinngemäß ein ähnlicher Sachverhalt vor.

1.5

Wir wenden uns nunmehr der Dissipationsfunktion Φ zu. Unabhängig von der Art der Fließsubstanz ist diese Funktion durch die Spur (d. h. durch die erste Invariante) des Tensorproduktes

$$\Phi \equiv (\mathfrak{P} \cdot \text{def}\,\mathfrak{v})_I \qquad [9]$$

gegeben (5) und gibt bekanntlich die pro Zeit- und Volumeneinheit als Reibungswärme dissipierte Energie an. Wird in [9] der Ausdruck für $\mathfrak{P}$ aus [3] eingesetzt, so folgt daraus die Beziehung

$$\Phi = A_0 \cdot (\text{def}\,\mathfrak{v})_I + A_1 \cdot (\text{def}^2\,\mathfrak{v})_I + A_2 \cdot (\text{def}^3\,\mathfrak{v})_I, \qquad [9a]$$

wobei sich die hier auftretenden Invarianten von Potenzen des Tensors def $\mathfrak{v}$ mittels der Identitäten (9)

$$(\text{def}^2\,\mathfrak{v})_I = K_1^2 - 2K_2, \qquad [9b]$$

$$(\text{def}^3\,\mathfrak{v})_I = K_1(\text{def}^2\,\mathfrak{v})_I - K_1K_2 + 3K_3 \qquad [9c]$$

auf die Grundinvarianten K_1, K_2 und K_3 zurückführen lassen. Es ergibt sich nach kurzer Umrechnung für die Dissipation folgender allgemeiner Ausdruck

$$\Phi = A_0 \cdot K_1 + A_1(K_1^2 - 2K_2) + A_2[K_1(K_1^2 - 3K_2) + 3K_3], \qquad [10]$$

welcher im Falle der Inkompressibilität ($K_1 = 0$) in die Beziehung

$$\Phi = -2A_1 \cdot K_2 + 3A_2K_3 \qquad [11]$$

übergeht.

An diesem Ausdruck, der bereits von Rivlin (2) angegeben worden ist, übt Schultz-Grunow (1) Kritik und erblickt darin einen Widerspruch zu dem II. Hauptsatz der Thermodynamik, indem er annimmt, daß der Ausdruck [11] bei gewissen Strömungsvorgängen einen negativen Betrag annehmen kann, was dem positiv definiten Charakter von Φ widersprechen würde. Bei dieser Kritik ist ein wesentlicher Umstand außer acht geblieben, welcher, wie es anschließend gezeigt wird, den erhobenen Einwand beseitigt.

Wie auch bei jedem anderen symmetrischen Tensor gehorchen die Hauptwerte λ_1, λ_2, λ_3 von def $\mathfrak{v}$ der Gleichung dritten Grades (9)

$$\lambda^3 - K_1 \cdot \lambda^2 + K_2 \cdot \lambda - K_3 = 0, \qquad [12]$$

die sich mit $K_1 = 0$ auf die Form

$$\lambda^3 + K_2 \cdot \lambda - K_3 = 0 \qquad [12a]$$

reduziert. Da alle drei Wurzeln dieser Gleichung reell sein müssen, unterliegen die sonst frei verfügbaren Werte von K_2 und K_3, wie sich unschwer zeigen läßt, den Bedingungen

$$K_2 < 0 \qquad [13]$$

nd

$$|K_3| \leq \frac{2}{3} \cdot |K_2| \cdot |\sqrt{-K_2/3}|. \qquad [13a]$$

Wird die Beziehung [11] in eine offenichtlich zutreffende Relation

$$\Phi \geq 2 \cdot |A_1| \cdot |K_2| - 3 \cdot |A_2| \cdot |K_3| \qquad [14]$$

mgewandelt, so folgt daraus nach [13a] e Beziehung

$$\Phi \geq 2 \cdot |K_2| \cdot \{|A_1| - |A_2| \cdot |\sqrt{-K_2/3}|\}, \qquad [14a]$$

elcher man entnimmt, daß dem positiven harakter von Φ und somit dem II. Hauptsatz der Thermodynamik bereits Genüge etan ist, wenn die Größen A_1 und A_2 der iedingung

$$|A_1| - |A_2| \cdot |\sqrt{-K_2/3}| > 0 \qquad [15]$$

horchen.

6

Beschränkt man sich auf den Fall $A_2 = 0$, reduziert sich der Dissipationsausdruck 1] auf die Beziehung

$$\Phi = -2 \cdot A_1 (K_2; K_3) \cdot K_2 \qquad [16]$$

Wenn hier A_1 durch die übliche Beeichnung gemäß den Ausführungen des bschn. 1.4 ersetzt wird, so folgt daraus nmittelbar die von mir (4) in Verbinung mit der Stoffklasse [6] verwendete eziehung*)

$$\Phi = -4\eta (K_2; K_3) \cdot K_2. \qquad [16a]$$

Es handelt sich somit hierbei nicht etwa n einen, wie Schultz-Grunow (1) beauptet, in Analogie zur Newtonschen lüssigkeit gewählten Ansatz, sondern n eine notwendige mathematische Folrung. Diese Beziehung steht mit der lbstverständlichen Voraussetzung in Einang, daß der Viskositätskoeffizient nicht egativ sein kann, womit auch hier dem ositiv definiten Charakter von Φ Rechung getragen ist.

1

In Verbindung mit dem Helmholtzhen Satz (10, 4) über die minimale ärmedissipation äußert Schultz-Grow (1) die Ansicht, daß dieser Satz in betracht seiner beschränkten Gültigkeit cht zu den Prinzipien der Physik gezählt rden darf.

Daß sich dieser Satz im allgemeinen nur auf die sogenannte „schleichende" ($Re \ll 1$) Bewegung beschränkt, ändert an seinem Charakter genau so wenig wie der Umstand, daß beispielsweise das Prinzip der Elastizitätstheorie über das Minimum der potentiellen Energie nur die Gleichgewichtszustände in einem elastischen Körker erfaßt (13). Im übrigen sei diesbezüglich auf die Literatur verwiesen (14, 16).

Die von Schultz-Grunow (1) an der Herleitung des Helmholtzschen Prinzips in (4) geübte Kritik beruht auf einem Mißverständnis, da dort nicht die allgemeinen Bewegungsgleichungen, sondern die sogenannte verkürzte, d. h. auf die „schleichende" Bewegung beschränkte Navier-Stokessche Differentialgleichung abgeleitet wird.

Im übrigen handelt es sich dabei im wesentlichen nur um eine Wiedergabe der von Helmholtz (10) durchgeführten Untersuchung, die auch von anderen Verfassern rezitiert wird (11). Unrichtig ist ferner, wie die Untersuchungen zeigen (10, 11, 4), die Behauptung in (1), daß sich der Helmholtzsche Satz nur auf die trivialen Kapillar- und Couette-Strömungen anwenden lasse. Eine schöne Illustration, die diese Behauptung widerlegt, liefert nebenbei bemerkt die Stokessche Bewegung: wird nämlich das Helmholtzsche Variationsprinzip auf diese Strömung angewandt und daraus die Eulerschen Differentialgleichungen abgeleitet, so überzeugt man sich leicht, daß die letzten durch die bekannte Geschwindigkeits- und Druckverteilung, welche auf einem anderen Wege gewonnen werden können (12), befriedigt werden, so daß dieses Problem auch aus dem Helmholtzschen Prinzip ableitbar ist.

2.2

Der von mir (3) unternommene Versuch, die Mannigfaltigkeit der rheologischen Phänomene in Verbindung zu den thermodynamischen Vorgängen, welche sich bei den Substanzen während des Fließens abspielen, zu bringen und darüber hinaus eine einheitliche Zusammenfassung einiger rheologischer Erscheinungen zu entwerfen, wurde von Schultz-Grunow (1) eingehend kritisiert. Wir wollen zunächst zeigen, daß die von Schultz-Grunow entwickelten Beziehungen mit solchen in (3) völlig identisch sind. Bei dem vorzunehmenden Vergleich ist darauf zu achten, daß die von äußeren Kräften am System

*) Beim Vergleich mit der Arbeit (4) ist darauf zu ten, daß die Invarianten K_1, K_2, K_3 dort mit , Φ_{II}, Φ_{III} bezeichnet sind.

geleistete Arbeit in (3) mit $P \cdot dt$ und in (1) mit dA_a und ferner die entwickelte Reibungswärme in (3) mit $Q \cdot dt$ und in (1) mit dQ' bezeichnet sind, so daß die Identitäten

$$P \cdot dt \equiv dA_a \qquad Q \cdot dt \equiv dQ' \qquad [17]$$

bestehen. Um die physikalische Natur der in (1) als „Arbeit der Schnittkräfte am Volumenelement" genannten und mit dA_i bezeichneten Größe in Korrespondenz zu den Größen in (3) zu bringen, gehen wir von den in (1) angegebenen Gleichungen

Sch.-Gr. 7 $\quad dK = dA_a + dA_{i1} \qquad [18]$

Sch.-Gr. $\quad dA_i = dA_{i1} + dA_{i2} \qquad [18a]$

Schr.-Gr. $\quad dA_{i2} = dQ' \qquad [18b]$

aus, die nach Eliminierung von dA_{i1} und dA_{i2} zu der Beziehung

$$-dA_i = dA_a - dK - dQ' \qquad [19]$$

führen. Ein Vergleich mit der in (3) angegebenen Beziehung

Pa. 9 $\quad N \cdot dt = P \cdot dt - dK - Q \cdot dt \qquad [19a]$

führt zur Identität

$$N \cdot dt \equiv -dA_i \qquad [19b]$$

Mit dieser Feststellung folgt unmittelbar sowohl die Identität der Relationen

Sch.-Gr. $\quad dF + dA_i \leq 0 \qquad [20]$

und

Pa. 8a $\quad dF - N \cdot dt \leq 0 \qquad [20a]$

einerseits, als auch die der Beziehungen

Sch.-Gr. 8 u. 7 $\quad dF + dQ' \leq -dA_{i1} = dA_a - dK \qquad [21]$

und

Pa. 10 $\quad dF + Q \cdot dt \leq P \cdot dt - dK \qquad [21a]$

andererseits, so daß die Bemerkung von Schultz-Grunow (1), bei der Herleitung in (3) sei ein Energiesatz der Mechanik unberücksichtigt geblieben, unzutreffend ist. Vielmehr war die gleichzeitige Einführung der Beziehungen [Sch.-Gr. 5] und [Schr.-Gr. 7] für die Herleitung der Ergebnisse, wie die nachgewiesene Identität der Aussagen zeigt, nicht erforderlich. Weil eben die letzte Gleichung logisch überflüssig ist, blieb sie ohne jede Wirkung auf das Ergebnis.

Im weiteren Verlauf seiner Kritik geht Schultz-Grunow (1) von der Annahme aus, daß in (3) der Ausdruck $(P \cdot dt - dK)$ gleich null gesetzt werde. Hier liegt jedoch ein Irrtum vor, da bei der Untersuchung in (3) eine derartige Behauptung an keiner Stelle aufgestellt wird. Es wird vielmehr behauptet, daß dieser Ausdruck Minimal-Eigenschaften besitze, was in der dort angegebenen Beziehung

Pa. 15 $\quad \delta (P \cdot dt - dK) = 0 \qquad [22]$

zur Geltung kommt, so daß die von der nicht zutreffenden Annahme ausgehende Kritik gegenstandslos ist.

3

In diesem Abschnitt soll die Bemerkung von Schultz-Grunow (1), daß für eine experimentell ermittelte rheologische Beziehung zwischen der Schubspannung τ und der Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ stets eine Form

$$\frac{\tau}{A} = f\left(\frac{\dot{\gamma}}{C}\right) \qquad [23]$$

mit den charakteristischen physikalischen Stoffkonstanten A und C gefunden werden kann, eingehend diskutiert werden. Es handelt sich dabei um ein spezielles Vorgehen, welches wir in einer allgemeineren Form erörtern wollen.

Es liege eine experimentelle Beziehung zwischen zwei Größen

$$f(x, y) = 0 \qquad [24]$$

vor, und es möge untersucht werden, ob in einer vorgegebenen Funktion

$$F(x, y, p_k) = 0 \qquad [25]$$

den darin enthaltenen Parametern p_k $(k = 1; 2; \ldots .n)$ gewisse Werte q_k erteilt werden können, die zu der Identität

$$f(x, y) \equiv F(x, y, q_k) = 0 \qquad [26]$$

führen. Sofern dieses Vorhaben durchführbar ist, ist der ermittelte Konstantensatz q_k charakteristisch für die vorliegende experimentelle Beziehung [24].

Diese Konstanten charakterisieren jedoch die Beziehung [24], d. h. das untersuchte Objekt nicht an sich, sondern sind grundsätzlich auf eine gewählte Funktion [25] bezogen. Ohne Vorgabe dieser Funktion ist eine Bestimmung von irgendwelchen, das geprüfte Objekt kennzeichnenden Konstanten überhaupt nicht möglich.

Falls die Funktion [25] theoretisch fundiert ist und die theoretischen Voraussetzungen auf das untersuchte Objekt zutreffen, kommt dem Konstantensatz q_k eine unmittelbare physikalische Bedeutung zu. Dieser Sachverhalt kommt beispielsweise bei der Fragestellung zur Geltung, ob eine gewisse rheologische Substanz zu

en Prandtlschen „normal-zähen" Flüs-keiten zählt (15), wobei die Bezugs-nktion

$$F(x, y, p_k) \equiv \frac{y}{p_2} - \mathfrak{Sin}\left(\frac{x}{p_1}\right) = 0 \qquad [27]$$

utet.

Eine sinngemäße Darstellung der Fließ-rven von anderen, zu den „normal-hen" Flüssigkeiten nicht zählenden Sub-anzen in der Form [23] setzt voraus, daß ch weitere Funktionen theoretischen Ur-runges, d. h. noch weitere rheologische setze der Form

$$F(x/p_1;\ y/p_2) = 0 \qquad [28]$$

kannt sind. Es braucht wohl kaum be-t zu werden, daß gerade die Ermittlung cher rheologischen Gesetze und nicht va die Bestimmung der darin enthal-nen Parameter das Hauptproblem der eologie bildet, und daß die Aussichten, Fülle der Fließphänomene $\tau = f(\dot{\gamma})$ mit Bezugsfunktionen [28] zu erfassen, ht gerade günstig sind.

Andererseits gehört es zu den Grund-en der angewandten Mathematik, daß n praktisch jedem experimentellen Zu-mmenhang [24] eine zweckmäßig ge-hlte Funktion [25] zuordnen und die in enthaltenen Parameter bestimmen nn. In vielen Fällen lassen sich Fließ-rven von Substanzen, bei denen die andtlschen bzw. die Eyringschen oretischen Voraussetzungen nicht ge-en sind, durch die Funktion [27], wenn h nur im beschränkten Schubspan-ngsbereiche, approximieren. Es handelt n dann bei den gewonnenen Konstanten und C lediglich um rein darstellungs-hnische Kennzahlen.

Ein derartiges Verfahren wird besonders n angewandt, wenn sich eine homologe he von experimentellen Kurven durch e gemeinsame Funktion [25] be-reiben läßt, so daß jeder einzelnen rve und somit jedem einzelnen Meß-elt ein entsprechender Konstanten-t q_k zugeordnet wird. Man muß sich ei allerdings über den darstellungs-hnischen Charakter dieser Konstanten klaren sein.

Angesichts der geschilderten Sachlage erscheint es jedoch fraglich, ob es zweck-mäßig ist, den Bereich der Bezugsfunk-tionen von vornherein auf die Form [28] zu beschränken, und somit mehrere er-probte Approximationsmethoden, wie bei-spielsweise die Potenzformel

$$F(x, y, p_k) \equiv y - p_1 \cdot x^{p_2} = 0 \qquad [29]$$

auszuschließen.

Für die wertvollen Diskussionen möchte der Verfasser Herrn Dr. H. Giesekus (Leverkusen) und Herrn Dipl.-Physiker U. Rost (Göttingen) auch an dieser Stelle herzlich danken.

Zusammenfassung

Es wird zu einigen Fragen der Rheologie, wie tensorielle Darstellung der Fließgesetze, Viskositätsbegriff bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten, kritisch Stellung genommen und einige einschlägige Veröffentlichungen diskutiert.

Schrifttum

1) Schultz-Grunow, F., Kolloid-Z. **141**, 173 (1955).
2) Rivlin, R. S., Proc. Roy. Soc. A **193**, 260 (1948).
3) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **131**, 11 (1953).
4) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **138**, 6 (1954).
5) Frank, Ph. und R. von Mises, Die Diff.- u. Integralgln. d. Mathematik und Physik, Bd. II (New York 1943).
6) Wien-Harms, Handbuch d. Experimentalphysik (Berlin).
7) Reiner, M., Amer. J. Math. **67**, 350 (1945).
8) Braun, I. und M. Reiner, Quart. J. Mech. and Applied Math. **5**, No. 2 (1952).
9) Lagally, M., Vorlesungen über Vektorrechnung (Berlin 1945).
10) Von Helmholtz, H., Wiss. Abh. Bd. **1**, 223 (Berlin).
11) Müller, Wi., Einführung in die Theorie der zähen Flüssigkeiten (Leipzig 1932).
12) Sommerfeld, A., Vorlesungen über theoret. Physik, Bd. II, 240 (Wiesbaden 1947).
13) Hamel, H., Theoret. Mechanik (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949).
14) Ebert, H., Physikalisches Taschenbuch (Braunschweig 1951).
15) Prandtl, L. und Fr. Vandrey, Z. angew. Math. Mech. **30**, 169 (1950).
16) Geiger, H. und K. Scheel, Handbuch d. Physik, Bd. IV, 94; Bd. VII, 98 (Berlin 1929).
17) Truesdell, C. A., Z. angew. Math. Phys. **3**, 79 (1952).

Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken

VIII. Adsorption und „e-Satz" von Boltzmann-Eucken

Von A. von Antropoff (Bonn)

(Eingegangen am 29. Juni 1955)

Die experimentelle Bestimmung der Adsorptionsisotherme und der Adsorptionswärme von Argon an Kohle bei 0° C ergab eine Bestätigung der Gültigkeit des e-Satzes von Boltzmann für die Adsorption.

Die Anwendung und Prüfung der Gültigkeit des „e-Satzes" von Boltzmann auf die Adsorption erfolgte erstmalig durch A. Eucken (1). Er fand eine Bestätigung des Satzes für die Adsorption von Argon und Stickstoff an Kohle nach den Adsorptionsversuchen von I. F. Homfray (2). Ihm standen jedoch keine entsprechenden experimentellen Bestimmungen der Adsorptionswärmen zur Verfügung, weshalb er die Konstanten seiner Gleichung aus den Adsorptionswerten ermitteln mußte. Unseres Wissens wird die Gültigkeit des e-Satzes für die Adsorption zum erstenmal auf Grund der experimentellen Bestimmungen der Adsorptionswärmen (V, S. 76)*) und der adsorbierten Mengen (VI, S. 106) in der vorliegenden Arbeit untersucht.

1. Die Ableitung der Gleichungen

Aus den Gleichungen von I. Langmuir und A. Eucken erhielt der Verfasser (II, S. 41 u. VII, S. 109) für die Isotherme der „absoluten" Adsorption (A_a), d. h. der Gesamtmenge des Gases im Adsorptionsraum durch die Berücksichtigung nicht nur des Eigenvolumens der adsorbierten Molekeln, sondern auch des Eigenvolums der Molekeln im Gasraum die Gleichung

$$A_a = \frac{q\,V\,d}{1-(q-1)\,B\,d}, \qquad [1']$$

die in erster Näherung bis zu „unendlich" hohen Drucken gelten soll.

In der Gleichung bedeuten V das Volum des Adsorptionsraumes, q den Verteilungskoeffizienten des Gases zwischen Adsorptionsraum und Gasraum, B das Molvolum des kondensierten Gases und d die Dichte des Gases im Gasraum.

*) Die römischen Ziffern verweisen auf das Verzeichnis der Arbeiten des Verfassers mit seinen Mitarbeitern in der Kolloid-Z. am Schluß dieser Arbeit.

Der Sinn dieser Gleichung wird deutlicher, wenn wir statt der Gleichung [1'] schreiben:

$$A_a = \frac{q\,V\,d}{1+q\,B\,d-B\,d}. \qquad [1'']$$

Wenn d die Dichte des Gases in Mol/ccm bedeutet, so ist $q\,B\,d$ das Eigenvolum der Molekeln in 1 ccm der adsorbierten Phase und $B\,d$ das Eigenvolum der Molekeln in 1 ccm der Gasphase. $V/(1+q\,B\,d-B\,d)$ ist dann das um das Eigenvolum der Molekeln der adsorbierten Phase verkleinerte und um das Eigenvolum der Molekeln der Gasphase vergrößerte Volum des Adsorptionsraumes V.

Bezeichnen wir die Dichte des kondensierten Gases in Mol/ccm mit D und $B\,d = d/D$ mit Δ, so erhält die Gleichung [1'] die Form

$$A_a = \frac{q\,V\,d}{1+(q-1)\,\Delta}, \qquad [1]$$

die wir weiterhin hauptsächlich gebrauchen wollen.

Die Messungen der adsorbierten Mengen führen direkt niemals zu den Werten der absoluten, sondern zu denjenigen der „differentiellen" Adsorption, d. h. zum Überschuß der Gasmenge im Adsorptionsraum über diejenige, die im gleichgroßen Volum auch ohne Adsorption vorhanden wäre, oder im gleichgroßen Volum V der Gasphase enthalten ist. Daraus ergibt sich für die differentielle Adsorption die Gleichung

$$A_d = \frac{q\,V\,d}{1+(q-1)\,\Delta} - V\,d,$$

die nach einer Umformung

$$A_d = \frac{V\,(q-1)\,(1-\Delta)\,d}{1+(q-1)\,\Delta} \qquad [2]$$

gibt (VII, S. 109).

Nach A. Eucken setzen wir

$$q = e^{{}^{i}W/RT},$$

wobei ${}^{i}W$ die molare Adsorptionswärme bei konstantem Volum bedeutet. Wir erhalten dann

$$A_d = \frac{V\,(e^{{}^iW/RT} - 1)\,(1 - \Delta)\,d}{1 + (e^{{}^iW/RT} - 1)\,\Delta}. \qquad [2']$$

Wenn für ein Gas bei der Temperatur T die Werte von A_d, ${}^iW$, q, Δ und d experimentell bestimmt sind, so ist in den Gleichungen [2] und [2'] V die einzige Unbekannte, so daß wir sie nach der Gleichung

$$V = \frac{A_d}{d} \cdot \frac{1 + (q - 1)\,\Delta}{(q - 1)\,(1 - \Delta)} \qquad [3]$$

berechnen können. Wenn unsere Theorie richtig ist, muß sich (bei einer homogenen Oberfläche) V als konstant und von richtiger Größenordnung ergeben. Es ist aber klar, daß wir konstante Werte von V nach Gleichung [3] nur erhalten können, wenn die nach Gleichung [2] berechneten Werte von A_d mit den gefundenen Werten übereinstimmen. Unsere Arbeit VII zeigte aber, daß das keineswegs der Fall ist. Um zu übereinstimmenden Werten zwischen den berechneten und gefundenen Werten von A_d und damit zu konstanten Werten von V zu gelangen, nahmen wir eine Veränderlichkeit von q bzw. $q - 1$ an. Diese konnte natürlich auf einer Inhomogenität der Kohle beruhen, die jedoch nur für besondere Fälle einer Berechnung zugänglich ist (3) und jedenfalls nicht einer idealen Adsorption entsprechen würde. Es müßte aber auch bei einer homogenen Kohleoberfläche, infolge der zunehmenden Anziehungskraft der Gasphase auf die Molekeln der adsorbierten Phase, eine Abnahme von $q - 1$ mit zunehmender Dichte der Gasphase erfolgen. Wir setzten daher, wie in Teil VII, S. 113, näher begründet wurde

$$q - 1 = (q_0 - 1)\,(1 - \Delta)^n. \qquad [4]$$

Wir erhalten dadurch die Gleichung

$$V = \frac{A_d}{d} \cdot \frac{1 + (q_0 - 1)\,(1 - \Delta)^n\,\Delta}{(q_0 - 1)\,(1 - \Delta)^{n+1}} \qquad [5]$$

Zu bemerken ist noch, daß alle Gleichungen von [1] bis [5] unter der Voraussetzung einer homogenen Kohleoberfläche abgeleitet sind und sie deshalb quantitativ nur für eine homogene Oberfläche oder den homogenen Teil einer Oberfläche gelten können. In den folgenden Abschnitten soll die Gültigkeit der Gleichungen [3] und [5] geprüft werden.

Experimentelle Prüfung der Gültigkeit der Gleichung (3) unterhalb einer Atmosphäre

Bei Gültigkeit des e-Satzes für die Adsorption müßten wir für V nach Gleichung [3] einen von der Dichte des Gases d unabhängigen konstanten Wert erhalten, der auch mit den auf anderen Wegen bestimmten Werten des Adsorptionsvolums annähernd übereinstimmt. Da wir die Adsorptionsisotherme (VI, S. 106) und die Adsorptionswärme (V, S. 78) des Argons bei 0° C bis zum Druck einer Atmosphäre bestimmt haben, können wir V nach der Gleichung [3] berechnen, wobei bis zu einer Atmosphäre $\Delta = d/D$ gegen 1 verschwindet.

Die Tabelle 1 zeigt die von G. Lietz (V, S. 78) erhaltenen Werte von p, ${}^iW$ und $e^{{}^iW/RT} - 1$. d wurde aus p nach den idealen Gasgesetzen berechnet und A_d/d durch Interpolation aus den Werten von von Hähnel (VI, S. 106) erhalten. Das nach Gleichung [3] berechnete Adsorptionsvolum haben wir mit V' bezeichnet, weil die Gleichung für homogene Oberflächen abgeleitet ist, und diese Bedingung bei unserer Kohle nur zum Teil erfüllt ist.

Tabelle 1

Das Adsorptionsvolum der Kohle bei Drucken unter einer Atmosphäre

1	2	3	4	5	6
Nr.	p Torr	A_d/d	${}^iW$ cal/Mol	$e^{{}^iW/RT} - 1$	V' ccm/g
1	8,2	9,1	5680	35200	$0{,}0_3363$
2	37,3	9,0	3840	1190	$0{,}0_2807$
3	64,0	9,0	3220	379	0,0245
4	74,3	9,0	2950	230	0,0400
5	165,1	8,9	2390	81	0,112
6	175,7	8,9	2160	52,5	0,170
7	377,0	8,6	1870	30,6	0,28
8	604,2	8,6	1690	21,6	0,40

Wie man sieht, ist V' keineswegs konstant, sondern es wächst um annähernd 3 Zehnerpotenzen. Das beruht zum größten Teil auf der Inhomogenität der Kohleoberfläche, wodurch mit steigendem Druck des Gases zuerst überwiegend die Teile mit hoher Aktivität besetzt werden. Wie die Werte von ${}^iW$ zeigen, scheint bei einem Druck von etwa 165 Torr der größte Teil der Oberfläche mit hoher Aktivität besetzt zu sein, so daß bei weiter steigendem Druck die Adsorption hauptsächlich an einer homogenen Oberfläche erfolgt. Von etwa 165 Torr an liegen die berechneten Werte von V' in einer Größenordnung, die dem Eigenvolum der maximal adsorbierten Molekeln 0,137 ccm/g entspricht (VII, S. 117, Tabelle 4).

Wir wollen noch kurz erörtern, welche Bedeutung das gefundene variable V' hat.

Dazu denken wir uns die Kohleoberfläche in viele so kleine Teile zerlegt, daß wir jeden Teil der Oberfläche als homogen ansehen können. Dann gilt für jeden Teil der Oberfläche die Gleichung

$$V_i = \frac{A_{di}}{d} \cdot \frac{1 + (q_i - 1)\,A}{q_i - 1}$$

Wenn wir das ganze Adsorptionsvolum in einen Teil V_v mit räumlich variablem q_i und einen Teil V_k mit räumlich konstantem q_k zerlegen, so erhalten wir für das ganze Volum die Gleichung

$$V = V_v + V_k = \sum \frac{A_{di}}{d} \cdot \frac{1 + (q_i - 1)\,A}{q_i - 1} + \frac{A_{dk}}{d} \cdot \frac{1 + (q_k - 1)\,A}{q_k - 1}.$$

Da uns die Einzelwerte von A_{di}, q_i, A_{dk} und q_k unbekannt sind, können wir V nicht berechnen. In der Berechnung von V' nach Gleichung [3], die für eine homogene Oberfläche gilt, ist dieses eine fiktive Größe. Es gibt an, wie groß bei jedem Druck das Adsorptionsvolum der Kohleoberfläche sein müßte, um bei gegebenem und als räumlich konstant angenommenen ${}^iW$ oder q_i die gefundene adsorbierte Menge zu geben. Das heißt, wir haben bei der Berechnung von V' eine große Oberfläche mit räumlich abnehmenden Werten von ${}^iW$ und $q_i - 1$ ersetzt durch eine entsprechend kleinere homogene Oberfläche mit konstantem und dafür entsprechend großem Wert von ${}^iW$ und $q_i - 1$.

Hierbei ist aber noch zu beachten, daß auch in den integralen Adsorptionswärmen bei den höheren Drucken, unter denen die Adsorption hauptsächlich am homogenen Teil der Oberfläche erfolgt, noch die hohen Anfangswerte von ${}^iW$ enthalten sind, so daß ${}^iW$ und damit V' sich nur asymptotisch dem Wert nähern können, die der homogenen Oberfläche entspricht.

Wir können aber V auch so berechnen, daß es sich fast nur aus dem homogenen Teil der Oberfläche ergibt. In der Tabelle 2 finden wir aus unserer Arbeit mit G. Lietz (V, S. 78) die mittleren molaren Adsorptionswärmen für die angegebenen Druckintervalle. Sie zeigen die Resultate der Versuche mit den zwei Kalorimetern (gestrichen und ungestrichen).

Tabelle 2

Nummern der Versuche	4/5	5/6	2′/3′	6/7	3′/4′	7/8	
Mittlerer Druck	120	170	272	277	398	491	Torr
Mittlere molare Adsorptionswärme	1760	1700	1440	1460	1430	1420	cal/Mol

Die Zahlen und noch besser die Abb. 4 (V, S. 78) zeigen den plötzlichen Übergang von steil abfallenden zu fast konstanten Werten von ${}^mW$. Auf die Wiedergabe der differentiellen Adsorptionswärmen verzichten wir hier, weil die durch graphische Interpolation erhaltenen Werte (V, S. 78) ungenauer sind als die gefundenen mittleren Adsorptionswärmen. Die Zahlen zeigen, daß bei etwa 272 Torr der Teil der Oberfläche mit hoher Aktivität nahezu abgesättigt ist, so daß die weitere Adsorption hauptsächlich an einer homogenen Oberfläche erfolgt. Die noch geringe Abnahme der Werte beruht offenbar auf der verschwindenden Adsorption an der aktiveren Oberfläche. Die Zahlen nähern sich asymptotisch dem Wert von etwa $W = 1400$ cal/Mol, den wir als Wert für den homogenen Teil der Oberfläche annehmen.

Wir können jetzt mit der Gleichung [3] und der adsorbierten Menge A_d die Größe des Adsorptionsvolums der homogenen Oberfläche einer Kohle berechnen, an der die molare Adsorptionswärme an der Oberfläche gleich 1400 cal wäre. In der Gleichung [3] bedeutet zwar ${}^iW$ die integrale Adsorptionswärme. Aber an einer homogenen Oberfläche sind die integrale, differentiale und mittlere molare Adsorptionswärme gleich, wie die bekannte Gleichung (4)

$${}^dW = {}^iW + A\,\frac{\partial\,{}^iW}{\partial A}$$

zeigt, da an einer homogenen Oberfläche $\partial W/\partial A = 0$ ist. $W = 1400$ cal/Mol gibt $q - 1 = e^{W/RT} - 1 = 12{,}2$. Mit diesem Wert erhalten wir

$$V = \frac{A_d}{12{,}2\,d} \cdot \frac{1 + 12{,}2\,A}{1 - A}, \qquad [6]$$

wobei bis zu einer Atmosphäre A gegen 1 verschwindet. Zur Prüfung der Gleichung benutzen wir die Versuchsergebnisse von von Hähnel (VI, S. 106), mit dessen Apparatur genauere Werte von A_d erhalten wurden als mit der Apparatur von G. Lietz, die hauptsächlich zur Bestimmung der Adsorptionswärmen diente. Die Tabelle 3 enthält in Spalte 1–4 die Nummer des Versuchs, den Druck und die Dichte des Gases und die adsorbierten Mengen. Spalte 5 und 6 zeigen die beiden Faktoren der Gleichung [6], und Spalte 7 das berechnete Adsorptionsvolum V.

Tabelle 3

as Adsorptionsvolum der Kohle berechnet aus der -Adsorptionsisotherme und der Adsorptionswärme des Argons

2 p Torr	3 d mM/ccm	4 A_d mM/g	5 $A_d/12{,}2\,d$	6 $1+12{,}2\,A$	7 V ccm/g
0,05	$0{,}0_5278$	$0{,}0_4256$	0,755	1,000	0,755
2,52	$0{,}0_3148$	$0{,}0_2137$	0,748	1,000	0,748
16,80	$0{,}0_3987$	$0{,}0_2893$	0,742	1,000	0,742
36,6	$0{,}0_2215$	0,0194	0,740	1,001	0,740
161,7	$0{,}0_2950$	0,0845	0,730	1,003	0,732
310,2	0,0182	0,160	0,718	1,005	0,722
383,0	0,0225	0,194	0,708	1,006	0,712
676,1	0,0397	0,342	0,707	1,012	0,715

Nachdem die Hauptursache des Wachns von V' mit dem Druck, nämlich die nahme der Adsorptionswärme mit abhmendem Druck formal beseitigt ist, erlten wir fast konstante Werte von V. abei entsprechen die Werte von Verch 9 an annähernd der tatsächlich gendenen Adsorptionswärme von 1400 cal. ür die kleineren Drucke diente zur Bechnung von V die gleiche Adsorptionsärme, während sie tatsächlich infolge der nhomogenität der Kohle weit größer war. ei idealer Adsorption müßte die Abahme von $A_d/(q-1)\,d$ durch die Zuahme von $1+(q-1)\,A$ kompensiert erden, so daß sich ein konstanter Wert gibt. Daß das hier nicht der Fall ist, eruht darauf, daß wir die an der inomogenen Oberfläche der Kohle gefunenen Werte von A_d benutzt haben.

Der gefundene Wert 0,7 ccm/g des Adrptionsvolums der Kohle ist bedeutend rößer, als bisher mit höchstens 0,1 ccm/g ngenommen worden ist. Unsere Unterchungen bei höheren Drucken hatten ber schon ergeben, daß das Adsorptionslum wenigstens 0,137 betragen muß (II, S. 117). Es ist bemerkenswert, daß ir jetzt auf Grund der Boltzmann-uckenschen Beziehung und von Verchen bei kleinen Drucken zu einem nlichen Ergebnis gelangen.

Zusammenfassend darf wohl gesagt werrn, daß die Gültigkeit der Boltzmann-uckenschen Gleichung für die Adsorpon durch unsere Versuche eine Bestätiung findet, indem die mit ihrer Hilfe bechneten Werte des Adsorptionsvolums, weit die Kohleoberfläche homogen ist, nnähernd konstant und von richtiger rößenordnung sind.

3. Adsorption und „e-Satz" bei höheren Drucken

Die Bestimmung der Adsorptionswärmen haben wir nur bis 604 Torr ausgeführt, so daß uns für die Adsorptionswärmen bei höheren Drucken die experimentellen Daten fehlen. Die Messung der Adsorptionswärme unterhalb einer Atmosphäre zeigten aber, daß die differentiellen und mittleren Adsorptionswärmen sich schon bei 270 Torr einem nahezu konstanten Wert von 1400 cal zu nähern scheinen. Wir wollen unter der Annahme, daß dieser Wert bis zu höchsten Drucken konstant bleibt, die Gültigkeit der Boltzmann-Euckenschen Gleichung auch für höhere Drucke untersuchen, indem wir mit diesem Wert der Adsorptionswärme das Adsorptionsvolum berechnen.

Für höhere Drucke müssen wir die Gleichung [5] (S. 99) benutzen, wobei die Größe der Potenz n empirisch so ermittelt werden muß, daß V möglichst konstant bleibt. Mit $W = 1400$ cal/Mol erhielten wir $q = 1 = 12{,}2$ (S. 100). Für V folgt daraus jetzt die Gleichung

$$V = \frac{A_d}{12{,}2\,d} \cdot \frac{1 + 12{,}2\,A\,(1-A)^n}{(1-A)^n + A} \qquad [5']$$

Indem wir $n = 0$ und 6 setzen, erhalten wir die Werte der Tabelle 4.

In Tabelle 4 begnügen wir uns, die Zahlen für jeden 3. bis 4. Versuch wiederzugeben. Dazu haben wir noch die Zahlen des Versuchs 15 aus dem vorigen Abschnitt wiederholt. Die Spalten 1—4 geben die Nummern der Versuche, den Druck, die Dichte der Gasphase und die adsorbierten Mengen an. Unter 5 steht der Ausdruck $A_d/(q-1)\,d$, der gleich dem Adsorptionsvolum V ist, soweit das Eigenvolum der Molekeln im Adsorptionsraum und im Gasraum verschwindend klein ist. Die Bedeutung des Ausdrucks wird klarer, wenn wir die differentiell adsorbierte Menge A_d nach der Gleichung $A_d = A_a(q-1)/q$ (II, S. 43) durch die Gesamtmenge des Gases A_a im Adsorptionsraum ersetzen. Wir erhalten dann $A_d/(q-1)\,d = A_a/q\,d$, d. h. das Adsorptionsvolum ist gleich der Zahl der Mole des Gases im Adsorptionsraum, geteilt durch die Dichte $q\,d$ des adsorbierten Gases. Die Gleichung

$$V = \frac{A_d}{(q-1)\,d} = \frac{A_a}{q_d}$$

gilt jedoch nur, wenn das Eigenvolum der Gasmolekeln im Gasraum und im Adsorp-

Tabelle 4

Das Adsorptionsvolum der Kohle bei Drucken über einer Atmosphäre

1	2	3	4	5	6		7	
Nr.	P	d	A_d	$\frac{A_d}{(q-1)d}$	$\frac{1+(q-1)A(1-A)^n}{(1-A)^{n+1}}$		V	
d. Vers.	Druck Atm.	Dichte mM/ccm	adsorb. mM/g	$= \frac{A_a}{qd}$	$n=0$	$n=6$	$n=0$	$n=6$
15	0,89	0,040	0,34	0,707	1,012	1,013	0,72	0,72
16	4,35	1,99	1,25	0,516	1,061	1,094	0,55	0,56
19	46,5	2,13	4,23	0,163	1,72	2,11	0,28	0,34
22	133,2	6,40	4,77	0,0612	3,42	5,48	0,21	0,33
25	229,3	11,0	3,82	0,0285	5,78	13,1	0,16	0,37
29	384,4	16,4	2,13	0,0107	9,70	43,0	0,10	0,46

tionsraum vernachlässigt werden kann. Um das Adsorptionsvolum bei höheren Drucken zu erhalten, müssen wir den Ausdruck unter 5 mit dem Bruch in Spalte 6 multiplizieren. Dessen Zähler berücksichtigt das Eigenvolum der Molekeln im Adsorptionsraum und dessen Nenner deren Eigenvolum im Gasraum; da $1 - A = 1 - d/D = 1 - Bd$ und B das molare Eigenvolum der Gasmolekeln ist. Wir finden in den beiden Kolonnen 6 die entsprechenden Werte, wenn wir $n = 0$ und $n = 6$ setzen. In den Spalten 7 stehen die nach Gleichung [5'] berechneten Volumina V, wenn wir $n = 0$ und $n = 6$ setzen. Die Werte unter 7 mit $n = 0$ entsprechen der für die differentielle Adsorption abgeänderten Langmuirschen Gleichung. Die Werte sinken von 0,72 bis 0,10, entsprechend dem Verlauf der Adsorptionsisotherme (VII, S. 113, Abb. 5). Wir führten das auf die mit der Dichte des Gases zunehmenden Anziehungskraft der Gasphase auf die adsorbierten Molekeln zurück und setzten deshalb $q - 1 = (q_0 - 1)(1 - A)^n$. Da $n - 1$ sowohl im Zähler als auch im Nenner steht, ist die Wirkung dieses Faktors verhältnismäßig gering, wenn wir nicht hohe Potenzen anwenden. Erst mit $n = 6$ wird V wesentlich konstanter, als mit $n = 0$. Noch höhere Werte von n geben mit wachsendem Druck einen steilen Anstieg, der über den Anfangswert steigt. Beim Stickstoff erhielten wir für die Adsorptionsisotherme die besten Werte von A_d mit $n = 4$ (VII, S. 114).

Es ist natürlich auch möglich, daß die Abnahme von V mit dem Druck auf einer Inhomogenität der Kohleoberfläche beruht. Unsere Berechnungen stellen einen Versuch dar, die Ergebnisse unserer Messungen als Adsorption an einer homogenen Oberfläche oder als „ideale Adsorption" zu deuten.

Zusammenfassung

Aus der für die „differentielle Adsorption" abgeänderten Gleichung von Langmuir ergibt sich für das Adsorptionsvolum die Gleichung

$$V = \frac{A_d}{(q-1)d} \cdot \frac{1+(q-1)A}{1-A},$$

in der A_d die „differentiell adsorbierte Menge", d die Dichte des Gases in der Gasphase, D die Dichte des kondensierten Gases und $A = d/D$ ist. Nach Eucken ist der Verteilungskoeffizient des Gases zwischen Adsorptionsraum und Gasraum $q = e^{iW/RT}$, wobei iW die integrale Adsorptionswärme ist. Vom Verfasser mit Mitarbeitern wurde für Argon an Kohle A_d bis fast 400 Atmosphären und iW bis zum Druck von einer Atmosphäre bestimmt. Das nach obiger Gleichung berechnete V sollte konstant sein, es nimmt aber bis zum Druck von einer Atmosphäre um 3 Zehnerpotenzen zu. Der Grund ist, daß die Kohleoberfläche, wie die Adsorptionswärme zeigte, nicht homogen ist. Von etwa 165 Torr an ist aber die Adsorptionswärme nahezu konstant gleich 1400 cal/Mol. Mit diesem Wert erhalten wir ein Adsorptionsvolum von 0,7 ccm/g, wobei die Adsorptionsisotherme bei hohen Drucken ergibt, daß das Adsorptionsvolum wenigstens 0,13 ccm/g sein muß. Dieses Ergebnis kann in erster Annäherung als Bestätigung der Gültigkeit der Boltzmann-Euckenschen Beziehung für die Adsorption angesehen werden, wobei die Abnahme von $q - 1$ der Zunahme der Anziehungskraft der Gasphase mit deren Dichte auf die Molekeln des Adsorptionsraumes zugeschrieben wurde.

Das nach obiger Gleichung berechnete V sinkt aber auch bei Annahme des konstanten Wertes von $iW = 1400$ cal von 0,7 auf 0,1, wenn der Druck auf 384 Atmosphären steigt. Um zu konstanteren Werten zu gelangen, wurde $q - 1 = (q_0 - 1)(1 - A)^n$ mit $n = 6$ gesetzt.

Schrifttum

1) Eucken, A., Verh. Dtsch. phys. Ges. **16**, 345 (1914); Z. Elektrochem. **28**, 6 (1922).

2) Homfray, I. F., Z. phys. Chem. (A) **79**, 129 (1910).

3) Cremer, E. und S. Flügge, Z. physik. Chem. (B) **41**, 453 (1938).

4) Eucken, A., Lehrb. d. chem. Ph. II, 2, S. 1205.

Veröffentlichungen des Verfassers mit Mitarbeitern
n der Kolloid-Zeitschrift über die Adsorption von
asen von kleinsten bis zu höchsten Drucken.

I. Mathematische Analyse der Gleichungen der idealen absoluten und differentiellen Adsorption. Kolloid-Z. **98**, 249 (1942).

II. Ableitung und physikalische Diskussion der Gleichungen der idealen Adsorption. Kolloid-Z. **99**, 35 (1942).

III. Die Adsorptionsisothermen der Edelgase und von Stickstoff bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre. Kolloid-Z. **129**, 1 (1952).

IV. Die Adsorptionsisothermen von Argon und Stickstoff bis zum Druck von 400 kg/cm². Kolloid-Z. **129**, 11 (1952).

V. Die Adsorptionswärme von Argon an aktiver Kohle. Kolloid-Z. **133**, 76 (1953).

VI. Bestimmung der Dichte der Kohle mit flüssigem Stickstoff als Pyknometerflüssigkeit und Korrektur der früher erhaltenen Adsorptionswerte. Kolloid-Z. **137**, 105 (1954).

VII. Versuch einer theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse. Kolloid-Z. **137**, 108 (1954).

VIII. Adsorption und e-Satz von Boltzmann-Eucken. Kolloid-Z. **143**, 98 (1955).

Aus dem Government Chemical Industrial Research Institute Hatagaya, Shibuya-ku, Tokyo (Japan)

Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Rauch von $CdCl_2$ und $CdBr_2$

Von Sho Suzuki

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Mai 1955

Bisher sind die elektronenmikroskopi-chen Untersuchungen von Rauchen hauptächlich für Metalloxyde und einige beständige Substanzen, z. B. Benzol-Rauch usgeführt worden (1). In der Absicht, die nwendbarkeit der Elektronenmikroskoie für die anderen Substanzen zu stuieren, habe ich vor einiger Zeit die Unterchung über den Rauch von $AlCl_3$, $CdCl_2$ nd $CdBr_2$ ausgeführt (2, 3).

In diesem Bericht sind die mittels Elekronenmikroskopie, Elektronenmikrobeuung und Elektronenbeugung erhaltenen esultate für $CdCl_2$ und $CdBr_2$ angeeben (4).

Morphologie des Rauches von $CdCl_2$ und $CdBr_2$

Die Herstellung des Präparates ist wie folgt. Das ulver von $CdCl_2$ und $CdBr_2$ (Kokusan Chemical Works d., Tokyo) wurde in Schmelztiegel erhitzt. Das Pulver hmilzt zuerst, dann tritt weißer Rauch auf. Der Rauch urde dann mittels fein-maschiger Netzträger gefaßt. ie Elektronenbilder wurden mit einer Beschleuniungsspannung von 50 kV, die Elektronenbeugungsilder mit 50 kV und 170 kV aufgenommen.

Alle Bilder geben plättchenförmige, sehr dünne Krialle wieder. Meistens ist die Form des Rauches ungehr hexagonal, zuweilen rund. Es gibt auch viele Krialle, die Zwischenform haben. Die Entstehung dieses nen Plättchens ist wohl zu verstehen. Cadmiumgenide weisen typisches Schichtengitter auf, und le Schicht ist elektrisch abgesättigt. Zwischen n Schichten wirken nur die van der Waalsschen räfte (5). Hieraus ist verständlich, daß die Kristalle Rauches die Richtung der Schichten entlang chsen, und daher befinden sich in diesen Bildern ie zweidimensionale Plättchen. Die Elektronenugungsbilder von $CdCl_2$ und $CdBr_2$ zeigen ein typihes hexagonales symmetrisches Punkt-Beugungsgramm. Die d-Werte der (110)-Fläche, d_{110} ($CdCl_2$) 1,93 A, d_{110} ($CdBr_2$) — 1,98 A stimmen mit den Ergebnissen von S. Yamaguchi (6) gut überein. Aus diesen Beugungsbildern folgt, daß die Oberfläche des Plättchens eine (111)-Fläche, d. h. eine Spaltfläche ist.

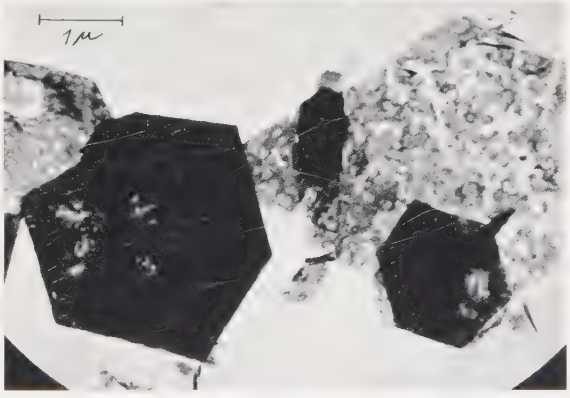


Abb. 1: Hexagonaler plättchenförmiger Rauch von $CdCl_2$ nach Einwirkung einer stärkeren Elektronenbestrahlung (16000 fach)

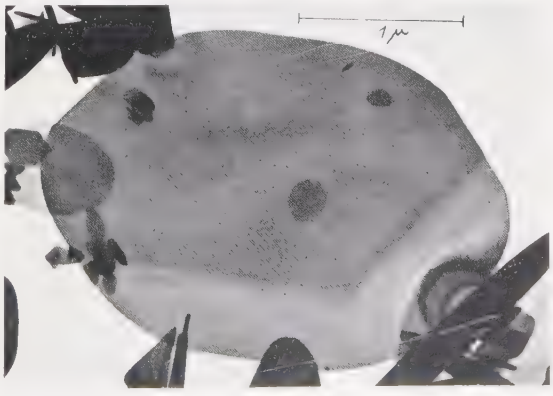


Abb. 2a: Rauch von $CdBr_2$ (32500 fach)

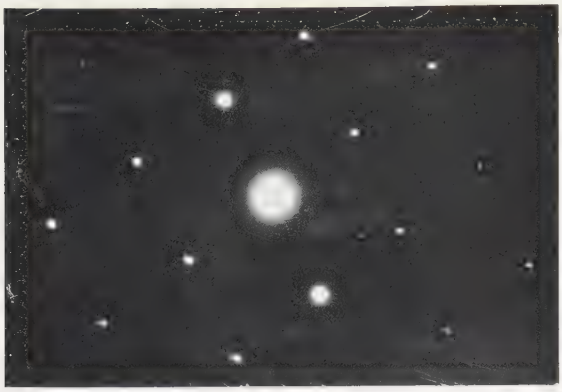


Abb. 2b: Beugungsbild von Abb. 2a

Abb. 3a: Der Endzustand von Abb. 2a nach stärkerer Elektronenbestrahlung

Abb. 3b: Beugungsbild von Abb. 3a

2. Die durch Bestrahlung von stärkerem Elektronenstrahl verursachten Veränderungen von $CdCl_2$- und $CdBr_2$-Rauch

Wenn wir große Intensitäten im Elektronenmikroskop anwenden, verändert sich der Oberflächenzustand der Kristalle und wir finden in der Oberfläche hexagonale (Abb. 1), runde oder ovale Aushöhlungen. Abb. 2a zeigt das Elektronenbild des einzelnen Kristalls des Rauches von $CdBr_2$ und das Elektronenbeugungsbild desselben Kristalls ist in Abb. 2b wiedergegeben.

Durch längere und stärkere Bestrahlung entsteht das transparente Plättchen (Abb. 3a), das ein Halobeugungsdiagramm (Abb. 3b) gibt.

Eine solche Reduktion wurde für MoO_3, AgBr, PbI_2 und andere anorganische Verbindungen von König (7), Trillat (8), Möllenstedt (9) und Fischer (10) schon mitgeteilt. Die elektronische Reduktion von $CdBr_2$ unterscheidet sich jedoch offensichtlich von der Reduktion dieser Verbindungen durch folgendes Merkmal: Das Zersetzungsprodukt ist durchsichtig. Die ursprüngliche Form des Plättchens bleibt unverändert.

Herrn Dr. S. Yamaguchi danke ich herzlich an dieser Stelle für die wertvollen Ratschläge.

Herrn K. Tanaka und Herrn M. Kikuchi im hiesigen Institut möchte ich für ihre Unterstützung danken. Herrn Dr. K. Ishimura, Direktor des Institutes, möchte ich danken für die Erlaubnis, diese Arbeit zu publizieren.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. S. Shimazu, Herrn Matsuo (Shimazu Seisakusho Ltd. Tokyo) und Herrn K. Kazato, Herrn Uemura (Japan Optics Laboratory Co. Ltd. Tokyo) und den Firmen Scientific Research Institute, Ltd. Tokyo, für ihre technischen Unterstützungen zu danken.

Zusammenfassung

Es wurde elektronenmikroskopisch gezeigt, daß die plättchenförmigen Rauche von $CdCl_2$ und $CdBr_2$ sehr dünne Kristalle von runder hexagonaler Form und von Zwischenformen aufweisen. Die Oberflächen und damit die Spaltflächen sind (111)-Flächen.

Starke Bestrahlung verändert diese Kristalle, wie schon für AgBr, PbI_2 usw. von anderer Seite gezeigt wurde und führt zum Auftreten von amorphen Beugungsdiagrammen.

Schrifttum

1) Hall, C. E., Introduction to Electron Microscopy, S. 222, 259, 323 (New York 1953).
2) Suzuki, S., Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 279 (1952).
3) Suzuki, S., Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 69 (1954).
4) Für die experimentelle Technik der Elektronenmikrobeugung vgl. Yamaguchi, S., Z. Physik **134**, 618–621 (1953), und Haine, M. E., R. S. Page und R. G. Garfitt, J. appl. Phys. **21**, 173 (1950).
5) Winkler, H. G. F., Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Eine Einführung in die physikalische und chemische Kristallkunde, S. 101 (Berlin 1950).
6) Yamaguchi, S., Bull. Chem. Soc. Japan **17**, 197
7) König, H., Z. Physik **130**, 483 (1951). (1942).
8) Trillat, J. J., Science et indust. phot. **23**, 129 (1952).
9) Möllenstedt, C., Optik **10**, 76 (1953).
10) Fischer, R. S., J. Appl. Phys. **25**, 894 (1954).

Ionotrope Gele von Polyuronsäuren

Zu den Bemerkungen von G. Schuur (Delft)*)

Von Heinrich Thiele und Geert Andersen (Kiel)

(Eingegangen am 31. August 1955)

Mit Interesse haben wir die Arbeiten (1) on Herrn G. Schuur (Delft) gelesen und unserer Mitteilung III zitiert. Wir öchten hierzu folgendes bemerken:

Herr Schuur kristallisiert meistens aus r Schmelze wie bereits Staudinger, enckel und Klein, Brenschede u. a. uf diese Weise erhält man Sphärokristalle, elche durch Erwärmen wieder schmelzr sind. Dagegen lassen Thiele und Andersen Gegenionen in 1%ige Sole von olyelektrolyten eindiffundieren. Sie erhalten keine Kristalle, sondern Gele. phärokristalle sind schmelzbar, also thermoreversibel. Dagegen sind ionotrope Gele icht thermoreversibel, sondern lassen sich ur durch Ionenaustausch wieder zum Sol sen. Thiele und Andersen finden bei en ionotropen Gelen einen Austausch und ne Spezifität der Gegenionen, eine Abhängkeit vom Dissoziationsgrad und von der nzahl der ionischen Gruppen am Kolloid). Ionotrope Gele kann man in vielen Forn wie Scheiben, Kugeln, Zylindern, öhren und Membranen darstellen. In phärokristallen kann sich kein zweiter Stoff termizellar und geordnet kristallin einlgern mit einem Gelgerüst als Leitstrukr (3), denn in einem Kristall sind die itterbausteine dicht gepackt. Dagegen t ein Gelgerüst mit 98% Wasser viel latz. Aus dem gleichen Grunde ist es unahrscheinlich, daß man die Doppelbreung von Sphärokristallen umkehren kann, ie dies nach Thiele und Andersen bei notropen Gelen gelingt (4).

Ebenso unwahrscheinlich ist es, daß ne andere Art von Strukturen bei Sphärokristallen vorkommt, welche wir bereits 948 zuerst als asteride Strukturen in notropen Gelen bezeichnet haben. Wir ben diese näher untersucht und eine klärung für ihre Bildung gefunden (6).

In dem Spezialfall einer ionotropen Sphäritenkugel, entstanden durch zentrifugalen Ionenstrom, lassen sich hinsichtlich des Verhaltens im polarisierten Licht Analogien finden, nicht aber bei Scheiben, Zylindern, Röhren und Membranen, erhalten durch frontalen oder flächigparallelen Ionenstrom.

Man muß unterscheiden zwischen einem dichten, flüssigkeitsarmen Sphärokristall und einem lockeren, flüssigkeitsreichen Gel. Was in beiden Fällen vergleichbar ist, das ist die Ordnung von Mizellen oder Makromolekülen. Diese liegen bei den Sphärokristallen durch homöopolare Bindekräfte gehalten in dichter Packung, dagegen bei ionotropen Gelen durch heteropolare oder Ionenbindung gehalten in flüssigkeitsreichen, lockeren Raumnetzen. Immerhin werden beide Male die Kolloidteilchen durch zwar unterschiedliche, aber schließlich elektrische Kräfte orientiert und zusammengehalten. Die neuartige Bezeichnung „Autoorientierung" führt wie die älteren Bezeichnungen „Micellarkristallisation" und „takto-katalytische Wirkung" nicht zu einer Antwort auf die Frage nach den wirklichen Orientierungskräften.

Schrifttum

1) Schuur, G., J. Polymer. Sci. **11**, 385 (1953) und Communication No. 276 Rubber-Stichting, Delft/Holland.

2) Thiele, H. u. G. Andersen. Kolloid-Z. **140**, 76 (1955); **142**, 5 (1955) und **143**, 21 (1955)

3) Thiele H. u. H. Krönke. Naturwiss. **42**, 389 (1955)

4) Thiele H. u. G. Andersen, Nature (im Druck)

5) Thiele, H. u. H. Micke. Kolloid-Z. **111**, 73 (1948) und **117**, 144 (1950); Thiele, H., Universitas **5**, 1081 (1950) und Discuss. Farad. Soc. Sheffield **1954**, No. 18. 294.

6) Thiele, H. u. G. Andersen. Z. Naturforschg. (im Druck)

Tagungsbericht

Bericht über die Diskussionstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie in Ludwigshafen a. Rh. am 28. u. 29. Okt. 1954 über Grenzflächenaktive Stoffe

Von H. Lange (Düsseldorf)

(Eingegangen am 1. August 1955)

Zu der Tagung hatte die Badische Anilin- und Sodafabrik A. G. Ludwigshafen eingeladen. Der Teilnehmerkreis war begrenzt. Die Vorträge sind in Z. Elektrochem. **59**, 233–331, 1955 abgedruckt.

Kl. Schäfer-Heidelberg, **Thermodynamik und Statistik der Grenzflächen.**

Ausgehend von der Differenz der freien Enthalpie eines Moleküls im Innern und an der Oberfläche einer Flüssigkeit werden die Begriffe Oberflächen- und Grenzflächenspannung erläutert und Gesetzmäßigkeiten über den Kapillardruck und die Gleichgewichtsform von Grenzflächen abgeleitet. Auf Grund thermodynamischer und statistischer Betrachtungen wird die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung berechnet, woraus die Eötvös'sche Regel resultiert. Unter Anwendung der Gleichungen von Gibbs und von Lippmann-Helmholtz wird die Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Alkalihalogeniden berechnet. Es herrscht gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten. Bei HCl-Lösungen hingegen sind die gemessenen Oberflächenspannungen kleiner als die berechneten. Dies wird darauf zurückgeführt, daß in der Oberflächenzone wegen der dort geringeren Hydratation ziemlich viele undissoziierte HCl-Moleküle vorhanden sind.

J. Stauff-Frankfurt a. M., **Grenzflächenaktive Substanzen in Lösung.**

Die Anreicherung in Grenzflächen hat ein durch Unterschiede der zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Moleküle in der Lösung und in der Grenzfläche bedingtes Energiegefälle zur Ursache. Die verschiedenen bei grenzflächenaktiven Molekülen möglichen Arten der Wechselwirkung werden betrachtet. Eine charakteristische Eigenschaft der stark grenzflächenaktiven Stoffe ist ihre Fähigkeit, zu Mizellen zu assoziieren. Die Thermodynamik dieses Vorganges sowie die Größe und Struktur der Mizellen werden diskutiert. Bei grenzflächenaktiven Elektrolyten bilden sich Ionenmizellen, wobei jedoch nur ein bestimmter Bruchteil der zu den grenzflächenaktiven Ionen gehörenden Gegenionen mitassoziiert. Ebenso wie die Grenzflächenaktivität ist auch die Mizellbildung auf das Wechselspiel zwischenmolekularer Kräfte zurückzuführen. Eine an Na-Alkylsulfaten angestellte Berechnung ergibt, daß die Änderungen der Wechselwirkungsenergie beim Übergang eines Moleküls in die Grenzfläche und beim Übergang in die Mizelle etwa gleich groß sind. In beiden Fällen ist im wesentlichen die Energie maßgebend, die bei der Wiedervereinigung der von den Paraffinketten verdrängten Wassermoleküle frei wird.

G. Schwen-Ludwigshafen, **Anwendungsnahe Prüfmethoden für oberflächenaktive Körper in ihrem Einsatz auf dem Textilgebiet.**

Es werden Prüfmethoden für Textilhilfsmittel besprochen, die in Normblattentwürfen des Fachnormenausschusses für Materialprüfung, Unterausschuß „Prüfung von Textilhilfsmitteln", ausgearbeitet wurden. Im einzelnen werden Methoden zur Bestimmung des Netzvermögens, des Schaumvermögens und der Schaumbeständigkeit, des Kalkseifendispergiervermögens, der Härtebeständigkeit und des Waschvermögens beschrieben.

W. Kling-Düsseldorf, **Theorie des Waschens.**

Nach einer kurzen Betrachtung des Schmutzes und der Schmutzträger werden die Eigenschaften der Waschmittel besprochen. Der den Waschmittelmolekülen eigentümliche amphipathische Charakter wirkt sich vor allem in zwei Erscheinungen aus, nämlich erstens in der Bildung von Mizellen, zweitens in der Anreicherung in Grenzflächen und somit in der Erniedrigung der Grenzflächenspannungen. Der eigentliche Waschvorgang kann in die Benetzung des Substrates, die Entfernung öliger Anschmutzungen durch Umnetzung und die Entfernung von Pigmentschmutz unter dem Einfluß mechanischer und elektrostatischer Kräfte unterteilt werden. Durch neuere Forschungsarbeiten sind unsere Kenntnisse insbesondere über die Kinetik der Benetzung, die Energetik der Umnetzung und die elektrostatischen Kräfte beim Entfernen von Pigmentschmutz erweitert worden.

K. Schäfer-Ludwigshafen, **Probleme der Netzgeschwindigkeit.**

Wird Textilmaterial in eine Netzmittellösung eingetaucht, so wird die anfänglich zwischen den Fasern eingeschlossene Luft durch die Lösung verdrängt. Es wird also fortlaufend neue Grenzfläche Faser/Lösung und auch neue Lösungsoberfläche an den Luftblasen gebildet. An einer neugebildeten Oberfläche stellt sich die Gleichgewichtsoberflächenspannung erst nach einer gewissen Zeit ein, da die Netzmittelmoleküle erst aus der Lösung an die Oberfläche diffundieren müssen. Auch verarmt die Flüssigkeitsoberfläche beim Eintauchen des Textilmaterials durch Bildung eines Films von Netzmittelmolekülen an den Grenzfläche Faser/Lösung. In diesem Zusammenhang wurde von Bartholomé und Schäfer an frischen Oberflächen von Netzmittellösungen der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung gemessen. Eine zunächst empirisch aufgestellte Gleichung mit zwei Konstanten, durch die sich alle Ergebnisse darstellen lassen, wird auch theoretisch begründet, wobei sich die empirischen Konstanten durch den Diffusionskoeffizienten, den Spreitungsdruck und eine Konstante der zweidimensionalen Zustandsgleichung ausdrücken lassen. Erwartungsgemäß besteht zwischen diesen Größen und den praktischen Netzgeschwindigkeiten ein enger Zusammenhang.

J. E. Bowcott und J. H. Schulman-Cambridge (Vorgetragen von J. H. Schulman), **Emulsions. Control of droplet size and phase continuity in transparent oil-water dispersions stabilized with soap and alcohol.** (Emulsionen. Prüfung der Tröpfchengröße und Phasenkontinuität in transparenten Öl-in-Wasser-Emulsionen, die mit Seife und Alkohol stabilisiert sind.)

Durch Stabilisierung mit Seife und einem nichtionisierten amphipathischen Stoff können transparente Öl-in-Wasser oder Wasser-in-Öl-Emulsionen mit Tröpfchendurchmessern von etwa 100 bis 500 Å erhalten werden. Die hohe Dispersität ist möglich, weil das stabilisierende Stoffpaar einen gemischten flüssig-kondensierten Film als Zwischenphase bildet, der die Grenzflächenspannung Öl/Wasser auf einen Bruchteil von 1 dyn/cm vermindert. Die Phasenkontinuität wird durch die größere Benetzbarkeit der Zwischenphase durch Wasser oder Öl bestimmt; ist die Zwischenphase durch Öl leichter benetzbar als durch Wasser, so erhält man eine Wasser-in-Öl-Emulsion, und umgekehrt. Bei Emulsionen, die durch feine Pulver stabilisiert sind, ist der Randwinkel an der Grenzlinie Wasser/Öl/feste Teilchen für die Phasenkontinuität maßgebend. Es werden Phasendiagramme dargestellt, welche die Zusammensetzung der kontinuierlichen Phase und der Zwischenphase in bestimmten Systemen zeigen. Die aus der Zusammensetzung berechneten Tröpfchendurchmesser stimmen gut mit den aus der Röntgenstrahlbeugung, Lichtstreuung und aus der Sedimentationsgeschwindigkeit erhaltenen Werten überein.

D. G. Dervichian-Paris, **Schäume und Schaumzerstörung.**

Die mechanische Stabilität von Schaumlamellen ist an die Bedingung gebunden, daß bei einer plötzlichen Ausdehnung der Lamelle die Oberflächenspannung steigt, bei einer Kontraktion abnimmt. Diese Bedingung ist bei mittleren Oberflächendrucken der adsorbierten Schicht am besten erfüllt. Annäherung an die Oberflächensättigung vermindert die Schaumstabilität. Deswegen kann der Stoff, der sich auf der Oberfläche einer Lösung über einer schon gebildeten Schaumblase ausbreitet und dort einen gesättigten Film bildet, die Schaumentwicklung verhindern. Dazu muß der Ausbreitungskoeffizient des Stoffes auf der Lösung positiv sein, und er muß eine geringe Löslichkeit haben. Die besten Schaumzerstörer haben außerdem die Eigenschaft, gasförmige Filme zu bilden.

K. Moeller-Frankfurt/M.-Griesheim, **Die Flotation.**

Die Grundzüge des Flotationsverfahrens werden beschrieben. Als Flotationshilfsmittel werden vor allem Sammler, Schäumer und Drücker benötigt. Die Sammler machen die Erzoberfläche durch Adsorption oder chemische Umsetzung hydrophob. Zu ihrer Prüfung werden Randwinkelmessungen herangezogen. Die Schäumer unterscheiden sich von den als Textilhilfsmittel verwendeten schäumenden Reagenzien dadurch, daß sie in viel geringeren Konzentrationen angewendet werden, und daß die Schäume nur bei Anwesenheit des Erzes eine gewisse Beständigkeit besitzen. Die Drücker haben die Aufgabe, bei gemischten Erzen die hydrophobierende Wirkung des Sammlers auf eine der Erzkomponenten auszuschalten. Als Sammler werden vor allem Alkalixanthate, Dixanthogene, Dithiophosphorsäureester, für die Oxyd-, Silikat- und Salzflotation Fettsäuren, Fettamine und Alkylsulfate verwendet, als Schäumer hauptsächlich Terpenalkohole, aliphatische Alkohole und Phenolhomologe, als Drücker u. a. Chromate und Cyanide.

J. W. Breitenbach-Wien, **Makromolekulare, grenzflächenaktive Stoffe.**

Die Grenzflächenaktivität von Polymethacrylsäure an der Grenzfläche Wasser/Luft nimmt mit steigendem Polymerisationsgrad ab. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung läßt sich berechnen, daß die Knäuelmolekeln mit nur drei bis vier Monomereinheiten in der Grenzfläche fixiert sind. Die Oberflächenaktivität ist geringer als die von einer entsprechenden niedermolekularen Säure wie Isobuttersäure bei gleicher Normalität; sie nimmt mit steigender Ionisation ab und verschwindet praktisch bei 20 %iger Ionisation. Wird auf einer wäßrigen Lösung von Polymethacrylsäure aus einer alkoholischen Lösung Polymethacrylsäure gespreitet, so findet kein Übergang zwischen dem gespreiteten und dem adsorbierten Film statt. Dies ist auf eine Energieschwelle zwischen den beiden Grenzflächenzuständen zurückzuführen. Im gespreiteten Film sind die Moleküle annähernd entknäuelt. Während Polyvinylpyrrolidon an der Grenzfläche Öl/Wasser nur wenig grenzflächenaktiv ist, weisen dessen Copolymere mit Styrol eine hohe Grenzflächenaktivität auf. Es besteht eine stark ausgeprägte Zeitabhängigkeit der Grenzflächenaktivität.

F. H. Müller-Marburg/Lahn, **Eigenschaften von Oberflächenfilmen makromolekularer Substanzen.**

Die Spreitfähigkeit von Hochpolymeren hängt außer von der Zahl und Stärke der hydrophilen Gruppen auch noch vom Verhalten im kompakten Zustand ab. Bei den Oberflächenfilmen sind zwei Grenztypen zu beobachten. Bei dem einen Typ zeigen die Schubflächendiagramme einen verhältnismäßig breiten expandierten Bereich, der bei kleineren Flächen in einen fast horizontalen Ast übergeht. Die Filme sind flüssig und verhalten sich beim Komprimieren und Expandieren reversibel. Die Makromoleküle liegen bei genügend großer Fläche locker entknäuelt als flache Scheiben auf dem Wasser. Bei stärkerem Zusammenschieben werden zunehmend Kettenteile aus der Grenzfläche herausgehoben, bis bei Erreichen der oberen Schubspannungsgrenze der Film die Dicke von einem Vielfachen des monomeren Restes hat. Ein Beispiel für diesen Typ ist Polyvinylacetat. Bei dem anderen Typ, zu dem u. a. Polystyrol gehört, steigt das Schub-Flächendiagramm nach kurzer Krümmung fast senkrecht an. Es tritt Hysterese auf. Die Makromoleküle liegen als Kügelchen, die sich zu Inseln zusammenlagern, auf dem Wasser. Substanzen dieser Art sind nicht im eigentlichen Sinne spreitbar. Zwischen diesen beiden Grenztypen existieren noch Zwischentypen, zu denen z. B. die Polyamidfilme gehören. Die Schub-Flächendiagramme können zur Abschätzung der Molekulargewichte herangezogen werden. Charakteristische Unterschiede zwischen Mischfilmen und Mischpolymerisatfilmen sowie Zeiteffekte werden diskutiert.

E. Lange-Erlangen, **Übersicht über die wichtigsten Phasengrenzenergien** — (Diskussionsbemerkung).

Die wichtigsten Phasengrenzenergien werden aus zwei Grundgrößen, der Oberflächenarbeit und der Anhaftarbeit, abgeleitet, in einer Tabelle zusammengestellt und u. a. im Hinblick auf die Kapillaraktivität diskutiert.

Bücherbesprechungen

Organische Kolloidchemie. Von H. Staudinger-Freiburg i. Br. 3. Auflage. 308 Seiten mit 36 Abbildungen (Braunschweig 1950, Fr. Vieweg & Sohn). Preis: geb. DM 16,20.

Die dritte Auflage dieses Buches „Organische Kolloidchemie" war schon für das Jahr 1943 vorbereitet worden, ihr Erscheinen verzögerte sich dann durch die Kriegsereignisse. Über den Wert dieser Schrift aus der Hand des Begründers der Chemie der Makromoleküle besteht volle Klarheit und Übereinstimmung, so daß zum Inhalt des Buches nichts zu den bisherigen Besprechungen hinzuzufügen ist. Es ist jedoch wichtig, daß dieses Werk, das eine der besten kurzen Einführungen in das Gebiet der Makromoleküle, insbesondere der Lösungen darstellt, immer wieder auf dem Buchmarkt zur Verfügung steht.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Physikalische Chemie. Ein Einführungskurs. Von Kl. Schäfer-Heidelberg. VIII, 294 Seiten mit 71 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 19.60.

Das Buch ist hervorgegangen aus einem Vorlesungskurs mit dem Ziel einer Einführung in die physikalische Chemie. Mit den Hauptabschnitten: Aggregationen und ihre Zustandsgleichung, Energieinhalt der Materie, Chemische und thermodynamische Gleichgewichte, Elektrochemie und Chemische Kinetik ist alles das erfaßt, was der junge physikalische Chemiker vor allem beherrschen sollte. Dabei wird jeweils der phänomenologischen und thermodynamischen Formulierung die zugehörige kinetisch-statistische gegenübergestellt. Die gegebenen mathematischen Ableitungen sind klar und übersichtlich. Der zweite Hauptsatz ist entgegen der heute sonst geübten Methodik zunächst über den Carnotschen Kreisprozeß abgeleitet, an den im Anschluß die Entropie als Zustandsfunktion eingeführt wird. Bei den Schwierigkeiten, die bekanntlich für den Lernenden der Entropiebegriff und das Wesen des zweiten Hauptsatzes in sich birgt, ist eine solche Betrachtung von zwei verschiedenen Seiten aus zu begrüßen. Das Buch schließt mit einem kurzen Ausblick auf die Struktur der Materie, Kristallbau, Atommodell, periodisches System und Atomkern. Dieses Kapitel hätte, zu kurz um mehr als Andeutungen zu geben, ohne Schmälerung des Wertes dieses Buches wegbleiben können.

Als Einführung in die Physikalische Chemie kann dieses Buch bestens empfohlen werden. In ihm wird die weniger anschauliche thermodynamische Seite der anschaulicheren molekularkinetischen im Sinne der Euckenschen Schule gegenübergestellt.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Flow Properties of Disperse Systems (Fließeigenschaften disperser Systeme). Herausgegeben von J. J. Hermans-Leiden. XI, 445 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Amsterdam 1953, North Holland Publishing Company). Preis: geb. hfl. 35.—.

Der vorliegende Band in der Sammlung „Deformation und Flow" befaßt sich mit dispersen Systemen. Es ist dies ein sehr umfangreiches und heterogenes Gebiet. Dementsprechend sind die einzelnen Kapitel von verschiedensten Autoren, ersten Fachleuten für die einzelnen Gebiete verfaßt. Suspensionen, Emulsionen, Gele, verdünnte Systeme kompakter Partikel, verdünnte Lösungen von flexiblen Kettenmolekularen, flüssige Nebel, Zerstäubung, Schäume, Rauche und Pulver werden hinsichtlich ihrer Fließeigenschaften behandelt. Ein derartig weites Programm verlangt soviele spezielle Erfahrungen, daß es nur unter Zusammenwirkung vieler Fachleute geschrieben werden kann.

Ein wesentliches Anliegen war es dabei für den Herausgeber, die gemeinsamen Grundlagen und Behandlungsmethoden für diese weit gespannten Zustandsformen der Materie heraustreten zu lassen. Schon allein dies läßt das Buch wertvoll sein. Es ist wichtig, das heute viel zu mannigfache und spezialisierte Feld wieder zu vereinfachen und zu vereinheitlichen. So ist es auch zu begrüßen, daß ein Kapitel über Gele als Übergang zur Rheologie der kompakten Systeme eingefügt wurde, ebenso wie mit den Fließeigenschaften von Pulvern der Übergang zu den makroskopischen Zerteilungszuständen gegeben ist. Andererseits klingen technische Fragestellungen an, gerade im letztgenannten Kapitel: Pulver und in dem über Zerstäubung (Atomization) von Flüssigkeiten.

Das Buch stellt einen wesentlichen Beitrag zum rheologischen Verhalten der Materie dar, das dem Bearbeiter aller angeschnittenen Gebiete zeigt, wie eng im Grunde die Probleme zusammenhängen. Der Verlag sorgte wie immer für beste Ausführung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Riesenmoleküle. Von A. Münster-Frankfurt a. M. VIII, 166 Seiten mit 55 Abbildungen und 4 Tabellen (Freiburg i. Br. 1952, Verlag Herder). Preis: geb. DM 6.80.

Das vorliegende Büchlein ist in der Reihe „Unsere Welt", begründet vom Bruder des Verf., herausgekommen. Es soll eine Einführung für den Laien in das physikalische und chemische Verhalten makromolekularer Substanzen geben. Zu den makromolekularen Substanzen gehören die hochpolymeren Kunststoffe und zahlreiche für die Biologie wichtige Naturstoffe.

Dem Verf. ist es gelungen, ausgehend von den bekannten Gesetzmäßigkeiten bei niedermolekularer Materie ohne spezielle Voraussetzungen von weitgehenden physikalisch-chemischen Kenntnissen in das eigenartige und interessante Gebiet einzuführen, wobei Ausgangspunkt das Verhalten dieser Moleküle in Lösung ist. In weiteren Kapiteln wird dann auch der feste Zustand, Kautschukelastizität, Proteinstruktur behandelt. Wenngleich gerade auf diesem Gebiet die Entwicklung sehr rasch weiterschreitet, so wird dieses aus Vorlesungen des Verf. hervorgegangene, sehr gut geschriebene Büchlein noch immer einer der Wege sein, auf dem sich der an naturwissenschaftlicher Forschung allgemein interessierte Laie einen ersten und klaren Einblick in dieses Forschungsgebiet verschaffen kann.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Chemie und Technologie der Kunststoffe in Einldarstellungen. Analytische Chemie der Plaste. Kunststoffanalyse). Von Kurt Thinius- Magdeurg, VIII, 480 Seiten, 30 Abbildungen (Berlin-Göttngen-Heidelberg 1952, Springer-Verlag). Preis: geb. M 58,50.

Das Buch will eine Lücke in der Hochpolymerenliteratur schließen, indem es dem großen Kreis von erstellern und Verbrauchern eine Zusammenstelng der Analysenmethoden für makromolekulare offe bietet. Die zusammengestellten Nachweis- und eurteilungsmethoden beziehen sich nicht nur auf türliche und synthetische hochpolymere Substanen, sondern auch auf die Ausgangsstoffe, Weichacher, Füllstoffe usw. Neben den rein chemischen nalysen, die naturgemäß den Hauptteil des Buches asmachen, finden sich auch die wichtigsten physiilischen und physikalisch-chemischen Testverhren.

Im ersten Kapitel werden die gebräuchlichsten ethoden zur Untersuchung der Ausgangsmaterian und Hilfsmittel für die Herstellung der Plastbstoffe behandelt und im zweiten die Untersuungsmethoden für die makromolekularen Rohoffe der Plastherstellung. Die für eine Analysenethode verwertbaren Eigenschaften der Kunststoffe d die Analysenmethoden für die Verarbeitungslfsmittel sind Gegenstand der folgenden Abschnitte. letzten Kapitel teilt der Verfasser praktische Erhrungen zur Durchführung der Kunststoffanalyse t.

Die Literaturangaben gehen bis zum Ende des hres 1950. Zeichnungen, Zusammenstellungen und belen vervollständigen das Buch.

Auf Grund der Ausführlichkeit in der Einzeldarellung und wegen der Fülle des gesammelten Marials wird das Buch als praktische Anleitung seinen eg machen.

Karl Jäckel (Marburg)

Manual of Plastics and Resins (Handbuch der nststoffe). Von W. Schack-Brooklyn. 547 Seiı mit zahlr. Abbildungen und Tabellen. (Brookn, N. Y. 1950, The Chemical Publishing Co., Inc.).

Das Buch ist, wie die an den Anfang gestellte Einhrung zum Gebrauch besagt, wie ein Wörterbuch zuwenden. Es stellt damit ein Buch dar, wie es wa 1941 von deutscher Seite in Gestalt eines unststoff-Lexikons" geplant war, aber durch die litischen Umstände dann wohl nicht zu Ende gehrt wurde. So werden demgemäß in den ersten ten die über 100 Mitarbeiter, praktisch sämtlich s der amerikanischen Industrie, aufgezählt.

Man findet also kurze Erklärungen z. B. von ndelsnamen hochpolymerer Produkte, der chemihen Konstitution, von Begriffen, die beim Arbeih auf diesem Gebiet notwendig sind usw. (Stichrbeispiele: Nylon, Hochpolymere, Dielektrizitätsnstante.) Eingefügt sind Eigenschaftstabellen, wie Produktionsprozesse illustrierende Abbildunn von der Konstruktionsskizze bis zur Abbildung n Fabrikationsstätten, ferner Abbildungen von ispielen an fertigen Produkten etc. Umfangreichere klärungen sind mit dem verantwortlichen Autormen signiert und auch durch Schrifttumsangaben gänzt. Ein Anhang enthält eine Liste aller Handlsnamen (nicht nur amerikanischer Herkunft), weiterer technisch wichtige Daten bei Verarbitung und ein dritter Eigenschaftsvergleich in grahischer Darstellung.

Ein solches lexikonartiges Buch kann für Verbreitung und Anwendung Hochpolymerer sehr nützlich sein; denn es wendet sich erklärend an den Nichtfachmann.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Der Elektronenstrahloszillograph. Von J. Czech. 336 Seiten mit zahlr. Abbildungen (Berlin 1954, Verlag für Radio-Foto-Kino-Technik GmbH). Preis: geb. DM 22,50.

In Laboratorium und Industrie ist heute der Elektronenstrahloszillograph kaum mehr wegzudenken, doch kann die Mannigfaltigkeit seiner Anwendbarkeit nur dann optimal eingesetzt werden, wenn Wirkungsweise und Grenzen des Gerätes und die Einflüsse seiner Schaltung auf das Meßproblem bekannt sind. So hat der Verfasser in einer gründlichen — doch auch dem auf diesem Gebiete noch unerfahrenen Leser leicht verständlichen — Darstellung die einzelnen Bauelemente des Oszillographen beschrieben und viele in der Praxis erprobte Schaltungen mitgeteilt. Über sechshundert bestechend saubere Original-Oszillogramme geben ein sehr anschauliches Bild von Wirkungsweise und Fehlerquellen der besprochenen Schaltungen. Zwei Bauanleitungen vervollständigen diesen Teil des Buches, der sich mit Aufbau und Funktion der Bauelemente befaßt.

Die Anwendungsbeispiele, deren Meßprobleme fast durchweg der Elektrotechnik entnommen wurden, zeigen deutlich die verschiedenen Wege, auf denen die Meßaufgabe in befriedigender Weise gelöst werden kann. Auf die Möglichkeit der Umwandlung anderer Zustandsgrößen in elektrische Werte durch Geber wurde kurz hingewiesen, doch hätten einige Beispiele noch deutlicher die Vorzüge dieser universellen und eleganten Meßmethode aufgezeigt.

Das Buch wird für denjenigen, der den Elektronenstrahloszillographen als Meßgerät — auch für kompliziertere Meßaufgaben, bei denen seine Eigenschaften mit in das Meßergebnis eingehen — anwenden will, eine wertvolle Hilfe sein.

Ad. Engelter (Marburg/L.)

Literaturnachweis der Zellstoff- und Papierindustrie. Band II. Verzeichnis der Zeitschriftenabhandlungen 1946—1950. Von H. Fiebiger. 246 Seiten. (Wiesbaden 1954, Verlag Dr. Sändig KG). Preis: geb. DM 28,—.

Das Werk enthält ca. 5000 Titel von deutschen und einer Reihe von ausländischen Arbeiten auf den meisten Gebieten, die den Papierfachmann interessieren; nur von rein wirtschaftlichen Fragen ist Abstand genommen worden. Der Titelnachweis ist alphabetisch in 148 Sachgruppen eingeteilt, in denen hinter Arbeiten ohne Autorenangabe die Aufsätze wiederum alphabetisch nach dem Verfasser geordnet sind. Ein außerdem beigegebenes Autoren- und Sachregister erleichtert das Auffinden bestimmter Abhandlungen, ein Verzeichnis der Anzeigen ist nicht vergessen, alles in allem eine fleißige und sorgfältige Arbeit.

Unangenehm fällt beim Durchsehen des Inhaltsverzeichnisses nur auf, daß z. B. Lignin als Stichwort unter „L" fehlt, es ist unbegreiflicherweise unter „Cellulosechemie-Lignin" zu finden, obwohl seit Jahren die Existenz des Lignins als selbständige Körperklasse allgemein anerkannt ist.

F. Bielich (Mannheim)

Wool: its Chemistry and Physics (Chemie und Physik der Wolle). Von P. Alexander und R. F. Hudson-London. VIII, 404 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (London 1954, Chapman & Hall, Ltd.). Preis: geb. 45 s.

Der Name Alexander ist dem Leser der Kolloid-Zeitschrift nicht unbekannt, hat er doch anläßlich des 60. Geburtstages von Egon Elöd, Badenweiler, 1951 einen Aufsatz: Beziehungen zwischen Struktur und chemischer Reaktionsfähigkeit von Wollfasern [Kolloid-Z. **122,** Heft 1 (1951)] veröffentlicht. Jeder Fachmann weiß, daß Peter Alexander eine Reihe von Jahren auf den verschiedensten Gebieten der Wollforschung eine ungewöhnliche publizistische Aktivität entfaltet hat, die ihn von Arbeiten über die Ausrüstung von Wolle gegen das Filzen und Schrumpfen, über das Färben von Wolle, die Oxydation von Wolle, bis zu Arbeiten an den morphologischen Bestandteilen des Wollhaares und Fragen der röntgenographischen Feinstruktur führten.

Seit dem Werke von Valkó, „Kolloid-chemische Grundlagen der Textilveredlung" (Leipzig 1937), ist kein Buch mehr erschienen, in welchem die Chemie und Physik und physikalische Chemie einer so wichtigen Textilfaser wie der Wolle und ihrer Reaktionen wissenschaftlich gründlich abgehandelt worden sind. Schon das Inhaltsverzeichnis des Alexander-Hudson zeigt die weitgespannte und gründliche Konzeption der Autoren:

Die morphologische Struktur — Oberflächeneigenschaften — Mechanische Eigenschaften — Sorption und Quellung — Geschwindigkeitsprozesse innerhalb der Faser — Säure/Base Daten — Ionenaustausch und Färbegleichgewichte — Die Disulfidbindung — Die chemische Reaktionsfähigkeit mit Ausnahme der Disulfidbindung — Bildung von neuen Querbrücken — chemische Zusammensetzung — Stereochemie und makromolekulare Struktur.

Das Sachverzeichnis umfaßt die Seiten 393—404, das Autorenverzeichnis 387—391. Der sorgfältige Druck, die zahlreichen Abbildungen, Kurvenbilder und Tabellen und die gründliche Auswertung der Literatur, insbesondere auch der deutschen, sind besonders hervorzuheben. Allerdings wurde die Literatur nur bis etwa 1950 berücksichtigt, so daß die wichtige Entdeckung von Horio und Kondo über die bilaterale Struktur der Wolle, wonach die Spindelzellschicht aus 2 spiralig umeinander gewundenen Halbzylindern besteht, noch nicht berücksichtigt ist. Bei einem so aktuellen Forschungsgegenstand, wie der Wolle mit ihren Ausstrahlungen in Biochemie und Biophysik, und der Fülle neuer Arbeiten, man denke nur an die Paulingsche neue Modellvorstellung für die Form der Ketten in der ungedehnten Wollfaser, ist es eine problematische Aufgabe, ein Lehrbuch über ein solches Thema zu schreiben. Viele Probleme, wie z. B. die Herkunft und Form der Epicuticula, die Superkontraktion, die Reaktionen an der Disulfidbindung sind bis heute eindeutig nicht geklärt. Gerade deswegen ist es um so verdienstvoller, daß Alexander und Hudson den Mut und die Begeisterung aufgebracht haben, ihr Buch vorzulegen. Jeder, der sich mit den Faserproteinen, wie Wolle, Seide, Kollagen, Gelatine, Kaseinfasern in Forschung und Industrie beschäftigt, wird in diesem Buch wertvollste Hinweise für seine Arbeit finden. Der Anfänger hat die Möglichkeit, rasch Zugang zu den wichtigsten Publikationen bis 1950 zu finden. Die neuesten Arbeiten lassen sich unschwer aufgrund der älteren Arbeiten aufspüren.

Im einzelnen ist folgendes zu bemerken: Der Absatz über die morphologische Struktur ist bei einer Neuauflage gründlich zu erweitern. Vorzüglich ist der Absatz über die Oberflächeneigenschaften, wohl die beste Darstellung über die Chemie und Physik des Filzens von Wolle und aller Maßnahmen gegen das Filzen.

Sehr gründlich ist auch der Aufsatz über die mechanisch-elastischen Eigenschaften von Wolle, einschließlich der Superkontraktion. Das Kapitel über Sorption und Quellung ist von allgemeiner Bedeutung und enthält auch Angaben über andere makromolekulare Substanzen. Vorbildlich ist ferner das Kapitel über die Geschwindigkeitsprozesse in der Faser, ohne die ein Verständnis des Färbens nicht möglich ist.

Auch das nächste Kapitel Säure/Basen ist sehr lesenswert. Man denke daran, daß es auch heute noch vorkommt, daß in Lehr- und Handbüchern der Mechanismus der Säurebindung von Proteinen in der Neutralisation freier Aminogruppen gesehen wird, obwohl es sich um die Bindung von Protonen durch Carboxylat-Anionen handelt. Man würde daher gut daran tun, gerade dieses Kapitel eingehender zu studieren.

Den Färber direkt geht das nächste Kapitel über die Theorie des Färbens an.

Das Kapitel über die Disulfidbindung ist ausführlich und gibt den Wissensstand von 1950 sehr deutlich wieder.

Das Kapitel über die chemische Reaktionsfähigkeit umfaßt Untersuchungen mit Säuren, Alkalien, Enzymen, Hitzeeinwirkung und behandelt ausführlich die Reaktionsfähigkeit der Tyrosinreste, der Carboxyl- und Aminogruppen. Sehr aktuell ist der Absatz über die Bildung neuer Querbrücken in Wolle. Hierbei sind nicht nur Formaldehyd, Quecksilbersalze und Chinon, sondern auch die bifunktionellen organischen Moleküle von Kirst, Schlack, Deuel und eine Reihe von Verbindungen aus dem Laboratorium der Autoren behandelt.

In dem letzten Kapitel über die Stereochemie des Keratins sind die Modelle von Astbury (1941), Zahn (1947), sowie der aussichtsreichste Vorschlag von Pauling und Corey (1951) berücksichtigt worden.

Sieht man von den allgemeinen Schwierigkeiten einer Publikation über ein stark in Fluß befindliches Gebiet ab, so kann man das Studium des Alexander-Hudson allen denjenigen auf das wärmste empfehlen, die sich für die wissenschaftlichen Grundlagen der mit Wolle und anderen Faserproteinen zusammenhängenden Fragestellungen interessieren.

H. Zahn (Heidelberg)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Klemm, W.-Münster i. W.: **Über neue Sauerstoff- und Fluor-haltige Komplexe.** (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 160). 38 Seiten mit 13 Abbildungen und 7 Tabellen (Opladen 1955, Westdeutscher Verlag). Preis: Kart. DM 10,80.

Staudinger, H.-Freiburg i. Br., unter Mitarbeit von W. Kern-Mainz: **Anleitung zur organischen qualitativen Analyse,** 6. Auflage, XII, 168 Seiten (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer-Verlag). Preis: Brosch. DM 12,60.

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte: 98. Versammlung zu Freiburg i. Br. vom 12.—16. September 1954. XVI, 144 Seiten, mit zahlr. Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer-Verlag).

Winterfeld, K.-Bonn, unter Mitarbeit von M. Rink-Bonn: **Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie.** 4. Auflage, VIII, 460 Seiten mit 64 Abbildungen (Dresden und Leipzig 1955, Verlag Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 22,20.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Grassmann, P.-Zürich, **Ausgleichsvorgänge. Einiges aus der modernen Theorie der irreversiblen Prozesse.** (Physikal. Bl. **11,** 65, 1955). (7½ S.)

Die wichtigsten Beziehungen und Ergebnisse der Thermodynamik irreversibler Prozesse werden mitgeteilt und dabei auf das Interesse hingewiesen, das diesen Problemen von technischer Seite entgegengebracht wird, da hier Analogiebetrachtungen zu wertvollen Ergebnissen führen.

Außer der Onsager-Beziehung wird auch die Reiksche Zeitgleichung (Ann. Phys. **11,** 270 (1953), Z. Phys. **137,** 333 (1954) besprochen.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Schurz, J.-Graz, **Die Berechnung der Schubspannung für das Kugelfall-Viskosimeter.** (Naturwiss. **42,** 339, 1955). (½ S.)

Neben bisherigen Möglichkeiten wird ein weiterer brauchbarer Weg aus der Gleichsetzung der die Kugel in der Flüssigkeit nach unten ziehenden Kraft und der Scherkraft (die zur Vereinfachung an Polen und Äquator als gleich beteiligt angenommen wird) erhalten. Voraussetzung bleibt eine genügend weite Fallröhre. Die maximale Schubspannung wird als das 1,5-fache der mittleren gefunden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Physikalische Chemie

Schulz, G. V. und H. J. Cantow-Mainz, **Vorschlag zur Unterscheidung der 2 Größen: Grenzviskositätszahl und „konventionelle Viskositätszahl".** (Makrom. Chem. **13,** 71, 1954). (5 S.)

Der viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung liegt bekanntlich die Grenzviskositätszahl zugrunde. Die Extrapolation auf die Konzentration 0 ist ohne Schwierigkeiten möglich, was für die Extrapolation auf das Geschwindigkeitsgefälle 0 nicht ohne weiteres gilt. Für Molekulargewichtsbestimmungen genügte statt der Grenzviskositätszahl eine Viskositätszahl, die sich auf ein bestimmtes Geschwindigkeitsgefälle bezieht. Das erforderte aber in der Praxis für jedes Lösungsmittel ein anderes Viskosimeter. Daher wird vorgeschlagen, die Viskositätszahl so zu normieren, daß zur Messung bestimmte Kapillardurchmesser geeignet sind. Damit erhält jedes Lösungsmittel einen bestimmten Gradienten (G) zugeordnet (zwischen 0,5 und $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec^{-1}). Für jedes Polymere ist dann in einem bestimmten Lösungsmittel eine konventionelle Viskositätszahl festgelegt. Auf diese konventionellen Viskositätszahlen sollten die Eichkurven der Meßanordnungen bezogen werden. Nur für große Polymerisationsgrade weicht die konventionelle Viskositätszahl von der Grenzviskositätszahl ab. Der Grenzviskositätszahl

$$[\eta] = \left[\frac{\eta(\text{Lösung}) - \eta(\text{Lösungsmittel})}{c \cdot \eta(\text{Lösungsmittel})}\right]_{\substack{c=0 \\ G=0}}$$

wird also die konventionelle Viskositätszahl

$$Z_\eta \equiv \left[\frac{\eta(\text{Lösung}) - \eta(\text{Lösungsmittel})}{c \cdot \eta(\text{Lösungsmittel})}\right]_{\substack{c=0 \\ G \text{ conventionell}}}$$

gegenübergestellt.

K. Jäckel (Marburg/L.)

c) Anorganische Chemie

Brandstätter, M. und A. Martenik-Innsbruck, **Zur orientierten Abscheidung organischer Stoffe auf organischen Trägerkristallen.** (Naturwiss. **42,** 369, 1955). (⅝ S.)

Entgegen der Annahme einer gewissen Gitteranalogie der orientiert abgeschiedenen Stoffe und der Trägerfolien zeigen Ergebnisse mit 70 chemisch sehr unterschiedlichen Substanzen, daß eine solche Strukturanalogie nicht erwartet werden kann.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

f) Biologie und Medizin

Hamm, R.-Kulmbach, **Über die Erdalkalien des Muskels: Ihr Einfluß auf die Muskelhydratation und die Bestimmung ihrer Bindungsfestigkeit.** (Naturwiss. **42,** 394, 1955). (½ S.)

Die Wahrscheinlichkeit, daß nicht hydratisierend wirkende Phosphate und Citrate durch Eliminierung im Muskel vorhandener, seine Hydratation herabsetzender Erdalkalien unter Fällen oder Komplexbildung die Hydratation steigern, wird mittels Kationenaustauscher am teilweise von den Erdalkalien befreiten Muskelbrei bestätigt (messende Erfassung durch Zentrifugieren der lewatitbehandelten Mischung). Der Bestimmung der Bindungsfestigkeit von Ionen im Gewebe durch Behandeln mit Ionenaustauschern muß allgemeiner Wert beigemessen werden; praktische Bedeutung hat der Einfluß der Ionenbindung auf die Fleischfarbe.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Steffen, K. und Fr. Walter-Marburg, **Die submikroskopische Struktur der Chromoplasten.** (Naturwiss. **42,** 395, 1955). (¾ S.)

Elektronenmikroskopischer Nachweis einer doppeltlamellierten Membran verschiedener Dicke und fibrillarer, parallel zur Längsachse gestellter, manchmal überkreuzter Elemente wechselnder Größenordnung in feinkörnigem Stroma.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Neumann, W. P.-Würzburg, **Chromatographische Zerlegung von „Crotoxin" in zwei verschiedene Wirkstoffe.** (Naturwiss. **42,** 370, 1955). ($^5/_8$ S.)

Der aus dem Gift der brasilianischen Klapperschlange isolierte, gut kristallisierende Stoff enthält nach papierchromatischer Untersuchung neben der allein chemisch ungiftigen Phospholipase A weitere Aktivstoffe und unwirksame Anteile.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Horié, K.-Sasayama (Japan), **Permeabilität der Zellmembran von Hydrodictyon reticulatum.** (Cytologia **19,** 117, 1954). (13 S.)

Die Zeit zur Wiederherstellung des Zellvolumens in Lösungen gleicher osmotischer Konzentration dient als Vergleichsmaß der Membranpermeabilität. Für Rohrzuckerlösungen wird sie abhängig von der C_H gefunden, nämlich abnehmend von p_H 7 bis zum Minimum bei p_H 2 bis 4 (Deutung mit p_H-Abhängigkeit der Hydratation des Membranmaterials); sie ist bei jüngeren Zellen niedriger als bei älteren. Bei Untersuchung zahlreicher anderer organischer Substanzen ergibt sich eine merkliche Abnahme der Permeabilität mit zunehmendem Molekularvolumen von Methanol bis Holzzucker und eine weitere langsamere Verminderung bis zum Rohrzucker. Eine ähnliche Beziehung dürfte auch nach den Versuchen mit vielen organischen Säuren bestehen, von denen die monocarbonischen (die zugleich hohe Oberflächenaktivität haben) das höchste Eindringungsvermögen zeigen. Von den vielen Faktoren, die die Membranpermeabilität beherrschen, werden die Größe der Molekeln und ihre Oberflächenaktivität als wichtigste herausgestellt; alle Versuche sind allerdings bei unnatürlich hoher Konzentration ausgeführt worden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Ries, H. E. jr., E. N. Roberts und E. K. Fields-Whiting, Indiana, **Monomolecular films of 1,3,4-Thiadiazole-2,5-bis-α-mercaptostearic and -mercaptolauric Acids** (Monomolekulare Filme von 1,3,4-Thiadiazol-2,5,-bis-α-mercaptostearinsäure und -mercaptolaurinsäure). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 2574, 1955). ($3^1/_8$ S.)

Der Spreitungsdruck F auf Wasser als Funktion der Fläche A pro Molekül wurde für die beiden neuen Verbindungen gemessen, zum Vergleich auch für Stearinsäure. Filme von 1,3,4-Thiadiazol-2,5-bis-α-mercaptostearinsäure (TS) kollabieren ebenso wie Stearinsäurefilme bei 42 dyn/cm, die entsprechende Laurinsäureverbindung (TL) jedoch schon bei 23 dyn/cm. Aus den F,A-Diagrammen geht hervor, daß der Thiadiazolring in dichter Packung zwischen den vertikal orientierten Fettsäureketten liegt. Im Druckbereich von etwa 10 bis 20 dyn/cm fallen die F,A-Diagramme für TS und TL zusammen. Das Diagramm für eine äquimolare Mischung aus TS und Stearinsäure ähnelt so weitgehend den Diagrammen für die Komponenten, daß auch hier auf eine ungestörte dichte Packung geschlossen werden kann.

H. Lange (Düsseldorf)

Ries, H. E. jr. und H. D. Cook-Whiting, Indiana, **Monomolekular Films of Mixtures. I. Stearic Acid with Isostearic Acid and with Tri-p-Cresyl-Phosphate. Comparison of Components with Octadecylphosphonic Acid and with Tri-o-Xenyl Phosphate** (Monomolekulare Mischfilme. Stearinsäure mit Isostearinsäure und mit Tri-p-Kresylphosphat. Vergleich von Komponenten mit Octadecylphosphonsäure und mit Trio-o-Xenylphosphat). (J. Coll. Sci. **9,** 535, 1954). (12 S.)

Die Arbeit wurde durchgeführt im Hinblick auf die Bedeutung monomolekularer Mischfilme für die Kenntnis der Schmiermittelzusätze, Emulsionen, Schäume, Micellen, Reinigungsmittel und biologischer Systeme. Wie zu erwarten und schon in früheren Arbeiten berichtet (N. K. Adam, W. D. Harkins, F. H. Müller, Schulman) zeigen die Isothermen der Mischfilme sehr ähnlicher Komponenten (hier Stearinsäure und Isostearinsäure) nahezu additives Verhalten. Bei Mischfilmen mit Komponenten, deren Strukturen stark verschieden sind (hier Stearinsäure und Tri-p-Kresylphosphat), wurde infolge Wechselwirkung der Komponenten und veränderter Packungseigenschaften eine stärkere Abweichung von der einfachen Additivität beobachtet. Es wurden nur aequimolare Mischungen untersucht und auch nur im Schub-Flächenbereich bis zum Kollaps der festen Komponente. Gerade im Fall der verschiedenen Komponenten hätten aber variierte Mischungsverhältnisse weiteren Aufschluß gegeben.

F. Krum (Marburg/Lahn)

Harrap, B. S.-Melbourne, Australien, **The Properties of Insulin Films, spread at the Air-Water Interface** (Die Eigenschaften von Insulinfilmen, gespreitet auf der Grenzschicht Wasser-Luft). (J. Coll. Sci. **9,** 522, 1954). ($12^1/_4$ S.)

Die Arbeit soll Lücken füllen, die entstanden sind durch unterschiedliche Beobachtungen früherer Autoren über Details bei Protein-Filmen. Über einen weiten p_H-Bereich (2,1—9,7) wurden die Schub-Flächen-Isothermen und das Oberflächenpotential von kristallinem Zink-Insulin auf Wasser gespreitet gemessen. Die spezifische Filmfläche beim Kollaps wurde als unabhängig vom p_H-Wert und der Ionenstärke des Substrates erkannt, was als ein Kriterium für vollständige Spreitung gewertet wird. Diese Kollaps-Filmfläche stimmt ausgezeichnet mit dem Wert überein, den man sich aus Röntgendaten für die Residuen der β-Proteine errechnen kann. Beim isoelektrischen Punkt des untersuchten Insulins (p_H 5,7) hat der Oberflächenschub bei konst. Fläche ein Minimum; diese Tatsache könnte zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Proteinen, die dort unlöslich sind, ausgenutzt werden. Das p_H-Oberflächenpotential-Diagramm bei konst. Filmfläche stimmt qualitativ völlig überein mit der gewöhnlichen elektrometrischen Titrationskurve für Proteine. Um den Einfluß von Ionenstärke und p_H-Wert auf die beobachteten Filmeigenschaften zu erklären, wird ein Gleichgewicht zwischen Coulomb-Kräften und anderen Attraktionsphänomenen diskutiert.

F. Krum (Marburg/Lahn)

Blokker, P. C. und E. Paar-Amsterdam, **On the Rate of Oxidation of Di-Alkyl-Sulphoxides in Monolayers** (Über das Reaktionsverhältnis bei der Oxydation von Di-Alkylsulfoxyden in monomolekularen Filmen). (Recueil **74,** 127, 1955). ($9^1/_2$ S.)

In der vorliegenden Arbeit soll von der reaktionskinetischen Seite her ein weiterer Beitrag zu der Frage geliefert werden, ob besondere Konfigura-

onen der Moleküle in einer Grenzschicht chemische eaktionen solcher Moleküle selektiv oder quantiltiv beeinflussen. Speziell wollen die Autoren eine formation über die Änderung der Aktivierungstropie erlangen für Reaktionen in der Grenzhicht Flüssigkeit-Luft. In verschiedenen Fällen aren schon früher interessante Unterschiede zwihen Reaktionen in Grenzschichten und denselben eaktionen in der homogenen Lösung beobachtet orden (Rideal, Schulman, Davies). Zum Beispiel acht die Kompression eines Filmes die reaktionsnpfindliche Stelle der Filmmoleküle (etwa eine oppelbindung in der Kohlenwasserstoffkette) ungänglicher für die Ionen im Substrat.

Wegen ihrer stabilen Filme wurden als Modellbstanz verschiedene Di-Alkylsulfoxyde gewählt, e durch verdünnte Kaliumpermanganat-Lösung s Substrat weiter oxydiert werden können und ren Reaktionsprodukte selbst unlöslich sind. Optiale Konzentration der KMO_4-Lösung : 3 mg/Liter. ur Errechnung der Reaktionskonstanten wurden e Schub-Flächen-Diagramme einer Langmuirlmwaage bei verschiedenen Temperaturen (3 bis Grad C.) benutzt. (Änderung des Flächenbedarfs o Molekül mit der Zeit bei konstantem Schub). e Änderungen des Oberflächenpotentials waren für he Auswertung in der beabsichtigten Richtung zu ein; auch waren die Filmeigenschaften der Reakonsprodukte (Sulfone) nur in einigen Fällen verhieden genug von denen der Ausgangsstoffe (Sulxyde).

Bei dem einen, Methylhexadecylsulfoxyd, konnte e Wechselbeziehung zwischen Reaktionskonstante nd Flächenbedarf pro Molekül gezeigt werden. Gengere Beweglichkeit der Moleküle, dichtere Pakng verringern die Entropie.

Bei den anderen, Cyclohexyltetradecyl- und Prolhexadecyl-Sulfoxyd, konnte der Einfluß der Einaß der Temperatur auf das Reaktionsverhältnis stimmt werden. Die Aktivierungsenergie liegt hier esentlich tiefer als im Fall der Reaktion in der hogenen Lösung.

F. Krum (Marburg/Lahn)

Green-Kelly, R.-Harpenden, **Sorption of Aroatic Organic Compounds by Montmorillonite.** ie Sorption aromatischer organischer Verbindun- in durch Montmorillonit. (Trans. Far. Soc. **51,** 412, 55). (19 S.)

I. Die Sorptionskomplexe von Montmorillonit mit omatischen Molekülen wurden durch röntgenogra- ische Vermessung und eindimensionale Fouriernthese untersucht. Die erhaltenen Röntgendiaamme lassen sich befriedigend deuten, wenn man nimmt, daß bei den Komplexen der Abstand zwihen den Sauerstoffatomen des Minerals und den omen des eingelagerten Moleküls gegenüber dem rmalen van der Waals-Abstand um ca. 0,5 Å verngert ist. Daß bei allen untersuchten Komplexen e gleiche Abstandsverringerung gefunden wurde, klärt sich wahrscheinlich dadurch, daß die Molekle, die regelmäßig gebaute und für die Unterchung geeignete Komplexe bilden, Adsorptionsergien ähnlicher Größen haben. Weiter muß angenommen werden, daß die Moleküle bei der Sorption re Gestalt nicht wesentlich verändern und daß r eine sehr begrenzte Zahl von Anordnungen glich ist.

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß sich die Mole- le bei niedrigen Oberflächenkonzentrationen mit m Ring parallel zu den Silikatebenen einstellen. Bei höheren Konzentrationen stellen sie sich auf und ordnen sich mit den Ringen senkrecht zu den Silikatebenen.

II. Für das System Montmorillonit-Pyridin wurden zusätzlich Adsorptionsisothermen (Adsorption aus der Dampfphase und aus Dekalinlösung) aufgenommen und die Punkte der Isothermen festgelegt, bei denen ein Wechsel der Orientierung stattfindet.

Auf Grund des Vergleiches der Ergebnisse von I und II wird die Anordnung und der Flächenbedarf der Pyridinmoleküle zwischen den Silikatschichten diskutiert.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Addison, W. E. und R. M. Barrer-Nottingham, **Sorption and Reactivity of Nitrous Oxide and Nitric Oxide in Crystalline and Amorphous Siliceous Sorbents** (Sorption und Reaktivität von Stickoxydul und Stickoxyd in kristallinen und amorphen silikatischen Sorbentien). (J. Chem. Soc. **756,** 1955). (12 S).

Folgende Sorbentien wurden verwendet: Chabasit (I) und Faujasit (II) in der Na- und der Ca-Form, Mordenit (III) und ein synthetischer Zeolith (IV) mit ähnlichen Gitterzwischenräumen wie III, ferner ein poröses Glas ((Vycor, V), ein Na-Aluminosilikat-Gel (Doucil, VI), ein Kieselgel (VII) und Aktivkohle (VIII).

Zunächst wurden die Adsorptionsfähigkeiten von I bis VII durch Aufnehmen von Sauerstoff- und Argonisothermen bei Temperaturen von -193,9 bis + 50° C und Drucken bis ca. 50 Torr festgestellt.

Anschließend wurde die Adsorption von N_2O an I und die von NO an allen Adsorbentien untersucht.

N_2O ist nach Adsorption an I bis 350° C thermisch beständig. Adsorptionswärme (konstantes Volumen) und Überschuß-(excess-)Entropie (vgl. Everett, Trans. Faraday Soc. **46,** 458, 942 und 957, [1950]) nehmen mit steigender Belegungsdichte ab.

NO unterliegt an I bis IV bemerkenswert schnell und nahezu vollständig einer Disproportionierung nach $4\ NO = N_2O + N_2O_3$. Das entstehende N_2O_3 gab an I erst ab 150° C NO ab, während das zurückbleibende NO_2 bis 200° C festgehalten wurde. Geringe Fehlbeträge in der Gesamtbilanz konnten durch Bildung von interkristallinem NO_2- und NO_3-Ionen, die nachgewiesen wurden, erklärt werden. — V, VI und VII adsorbieren NO bedeutend weniger. Eine Disproportionierung tritt nur bei V und VI in geringem Maße auf. Bei VIII verläuft die Disproportionierung wahrscheinlich nach $4\ NO = N_2 + 2\ NO_2$.

Wurden NO und O_2 an I, V oder VI nacheinander adsorbiert, so fand keine Oxydation des NO statt. Die Sauerstoffadsorption blieb reversibel.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Holt, P. F. und D. T. King-Abington, **The Chemistry of Silica Surfaces** (Die Chemie von Siliciumdioxyd-Oberflächen). (J. Chem. Soc. **773,** 1955). (6¼ S.)

Die zahlreichen Arbeiten über Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit von Quarz und den verschiedensten Kieselsäurepräparaten ergaben bisher keine sicheren Werte für die Löslichkeit von Kieselsäure in Wasser. Auch nach langen Wartezeiten (eine Anzahl von Tagen) waren die gemessenen Löslichkeiten von Verteilungs- und Ordnungszustand der Präparate abhängig. Die Lösungsgeschwindigkeiten waren zu Versuchbeginn meist beträchtlich, nahmen aber vor Erreichen eines Gleichgewichtszustandes sehr schnell ab, was zur Annahme einer schnell löslichen Oberflächenschicht führte. Die Na-

tur dieser Schicht war nicht eindeutig zu ermitteln. Die Verfasser haben durch Messung der Lösungsgeschwindigkeit von verschieden vorbehandeltem Quarzpulver, der Adsorption von Kieselsäure an diesen Pulvern und durch Verfolgung der Austauschreaktion zwischen an Quarz adsorbierter Kieselsäure und mit ^{35}Si markierter, gelöster Kieselsäure nachgewiesen, daß die schnell lösliche Oberflächenschicht adsorbierte Kieselsäure ist. Die Schicht wird durch NaOH entfernt und bei Berührung mit Kieselsäurelösung wieder gebildet.

Die Dauer der Einstellung des Lösungsgleichgewichtes von Quarzpulver in reinem Wasser bei Zimmertemperatur wurde durch Extrapolation einer von Briscoe und Mitarb. (Trans. Inst. Min. Met. **46,** 291 [1936/37]) angegebnen Kurve für die Lösungsgeschwindigkeit zu wesentlich mehr als zehn Jahren bestimmt.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Ter Minassian-Saraga, L.-Paris, **Etude de l'adsorption et de la désorption aux surfaces liquides. III. Désorption des couches monomoléculaires** (Untersuchung der Adsorption und der Desorption an Flüssigkeitsoberflächen. III. Desorption monomolekularer Schichten). (J. Chim. Phys. **52,** 181, 1955). (20 S.)

Filme von Laurinsäure, die auf HCl-haltigem Wasser gespreitet sind, werden mit einer geeigneten Vorrichtung auf konstantem Spreitungsdruck gehalten, wobei wegen der Desorption die Fläche S des Filmes allmählich kleiner wird. Die Abnahme von S wird als Funktion der Zeit t gemessen. Die Kurve log S gegen t ist anfänglich gekrümmt, im weiteren Verlauf gerade. Im Anfangsbereich erhält man jedoch eine Gerade, wenn man $\sqrt{t}$ als Abszisse nimmt. Die Theorie der Erscheinung geht davon aus, daß in einer sehr dünnen Flüssigkeitsschicht, die sich unmittelbar an die Oberfläche anschließt, dauernd eine Konzentration c_a an Laurinsäure herrscht, die mit der Oberflächenkonzentration im Gibbsschen Gleichgewicht steht. Von dieser Schicht aus erfolgt ein Abwandern ins Innere der Flüssigkeit durch Diffusion. Anfänglich kann sich das Diffusionsgefälle ungestört ausbilden. Hierfür läßt sich auf Grund der Diffusionstheorie eine Gleichung ableiten, welche die lineare Abhängigkeit von log S mit $\sqrt{t}$ einschließt. Überschreitet das Diffusionsgefälle aber im weiteren Verlauf einen bestimmten Abstand ε von der Oberfläche, so wird es durch Konvektionsströme gestört. Die Theorie ergibt hierfür eine Gleichung, welche die Linearität von log S mit t begründet. Die quantitative Auswertung der Kurven ergibt $\varepsilon = 1{,}2$ mm und $D = 7{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec (D = Diffusionskoeffizient) bei 19° C. Die von Konvektionsströmen freie Zone an der Oberfläche kann unmittelbar sichtbar gemacht werden. Der Einfluß des Spreitungsdruckes, des p_H-Wertes und der Temperatur auf die Desorptionsgeschwindigkeit werden experimentell und theoretisch behandelt. Aus Messungen der Desorptionsgeschwindigkeit von Myristinsäurefilmen wird geschlossen, daß c_a bei gleichem Spreitungsdruck 10 mal kleiner ist als bei Laurinsäure. Allgemein ist ein Film umso stabiler, je kleiner c_a ist. Schließlich wird noch eine Gleichung für die Desorption bei konstant gehaltener Fläche S abgeleitet und an einem Laurinsäurefilm experimentell bestätigt. Diese Gleichung kann dazu benutzt werden, um bei Messungen an unstabilen Filmen den Spreitungsdruck auf den Zeitpunkt null zu extrapolieren. H. Lange (Düsseldorf)

Burcik, E. J. und R. C. Newman-Pennsylvania, **The Effect of Organic Additives on the Rate of Surface Tension Lowering of Sodium Dodecyl Sulfate Solutions** (Die Wirkung organischer Zusatzstoffe auf die Geschwindigkeit der Oberflächenspannungserniedrigung von Natriumdodecylsulfatlösungen). (J. Colloid Sci. **9,** 498, 1954). (6 S.)

Die Geschwindigkeit der Oberflächenspannungserniedrigung einer frisch gebildeten Oberfläche einer wäßrigen Na-Dodecylsulfatlösung während eines Zeitintervalles von etwa 0,03 sec. nach Erzeugung der Oberfläche wurde nach der Methode des schwingenden Strahles gemessen, und zwar mit reinen Lösungen und mit solchen, die einen Zusatz von Dodecylalkohol, Dodekansäure oder Dekan enthielten. Während Dekan keinen merklichen Einfluß ausübt, vermindern Dodecylalkohol und Dodekansäure die Geschwindigkeit der Oberflächenspannungserniedrigung und setzen die statische Oberflächenspannung herab. Dies gilt oberhalb und unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration. Die Erscheinungen werden mit einer Assoziation zwischen Dodecylsulfat und dem Alkohol bzw. der Säure erklärt.

H. Lange (Düsseldorf)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Elworthy, P. H. und L. Saunders-London, **Surface Forces of Lecithin Sols in the Presence of Some Inorganic Salts** (Oberflächenkräfte von Lecithinsolen bei Anwesenheit einiger organischer Salze). (J. Chem. Soc. **1955,** 1166). (4 S.)

Zwischen einem sorgfältig von Salzen gereinigten wäßrigen Lecithinsol und reinem Wasser besteht praktisch keine Grenzflächenspannung. Bei Anwesenheit von KCl oder NaCl wird eine Grenzflächenspannung γ von der Größenordnung 0,01 dyn/cm beobachtet. Salze mit zweiwertigen Kationen bewirken schon in sehr kleinen Konzentrationen Werte für γ von etwa 0,1—0,25 dyn/cm. Bei größeren Konzentrationen nimmt γ wieder ab. Die Wirkung der zweiwertigen Kationen wird damit erklärt, daß durch diese Ionen in der Grenzschicht benachbarte Lecithin-Mizellen mit den Phosphatgruppen aneinander gebunden werden. Die Wirksamkeit nimmt in der Reihenfolge $CdCl_2$—$MgCl_2$—$CaCl_2$—$BaCl_2$ ab. Die hohe Wirkung des Cadmiums wird darauf zurückgeführt, daß dieses noch zusätzlich kovalente Bindungen mit den Fettsäureestergruppen des Lecithins eingeht.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

Topper, L. und E. Baer-Baltimore, **Foaminess of Aqueous Solutions of Sodium Acetate, Sodium Propionate, and Sodium Butyrate, and of Dilute Silica Suspensions** (Schaumvermögen wäßriger Lösungen von Natriumazetat, Natriumpropionat und Natriumbutyrat, sowie von verdünnten Kieselsäuresuspensionen). (J. Colloid Sci. **9,** 495, 1954). (3 S.)

Der Schaum wurde durch konstantes Einblasen von Luft in die Lösung erzeugt. Es wurde die Schaumhöhe bestimmt sowie die Zeit, die vom Abschalten des Luftstromes bis zum Zerfall des Schaumes verstrich (Schaumzerfallszeit). Für jedes der drei Salze besteht eine charakteristische Konzentration, bei der Schaumhöhe und -zerfallszeit ein Maximum haben. Diese Konzentration nimmt in der

ihenfolge Azetat-Propionat-Butyrat ab. Zugabe n feinverteilter, nichtporöser Kieselsäure verbreit den Konzentrationsbereich für große Schaumne und -stabilität, ohne die zum Maximum gerende Konzentration zu ändern.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Assoziationskolloide

Winsor, P. A.-Chester, **The Structure of „Vislastic Solutions" of Colloidal Electrolytes** (Die uktur visko-elastischer Lösungen von Kolloidktrolyten). (J. Colloid Sci. **10,** 88, 1955). (13 S.)

Die im System Undecan-3-Natriumsulfat/Cyclokylammoniumchlorid/Wasser auftretenden Pha werden untersucht und mit den zugehörigen inizellaren Gleichgewichten in Beziehung gebracht. werden drei Phasen, S_1, S_2 und G beobachtet. Sie d durch drei verschiedene Mizellentypen charakisiert, und zwar zwei Arten von Kugelmizellen, denen die hydrophilen (S_1), bzw. die oleophilen ppen (S_2) nach außen gerichtet sind, und eine inare Mizelle (G). Unter bestimmten Umständen stehen stabile Emulsionen von S_2 und G; sie sind lisch klar mit leichter Opaleszenz, isotrop und ömungsdoppelbrechend. Es wird angenommen, B alle visko-elastischen Seifenlösungen aus solen Emulsionen bestehen.

H. Lange (Düsseldorf)

Winsor, P. A.-Chester, **Electrical-Optical Effts in Liquid Crystalline Solutions Containing Amphilic Salts** (Elektrisch-optische Effekte in flüs-kristallinen Lösungen, die amphiphile Salze entten. (J. Colloid Sci. **10,** 101, 1955). (6 S.)

Bringt man eine Lösung, die laminare Mizellen Mizellen) enthält, in ein elektrisches Feld, so wird Lösung trüb. Nach Abschalten des Feldes verwindet die Trübung. Der Effekt wird auf eine formierung der geometrischen Anordnung der ttenmoleküle in den Mizellen zurückgeführt, Berdem auf den Unterschied der Überführungslen in Bereichen, die zur Feldrichtung verschieh orientiert sind. Bei Lösungen mit Kugelmizel- (S_1- und S_2-Mizellen) tritt keine Trübung auf.

H. Lange (Düsseldorf)

Williams, R. J., J. N. Phillips und K. J. ysels-Los Angeles, **The Critical Micelle Concention of Sodium Lauryl Sulphate at 25° C.** (Die tische Mizellbildungskonzentration von Natriumrylsulfat bei 25° C). (Trans. Faraday Soc. **51,** 728, 55 . ($9^1/_2$ S.)

Die kritische Mizellbildungskonzentration (c. m. von hochgereinigtem Na-Dodecylsulfat in rein Wasser und in NaCl-Lösungen wurde nach drei thoden ermittelt, und zwar aus den Konzentransabhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit, Solubilisation des wasserunlöslichen Farbifs Orange OT und der Lichtstreuung. Die c. m. wird definiert als die Konzentration, bei der sich Kurven für die gemessenen Eigenschaften, von den Seiten her in den Bereich der rapiden Änung der Eigenschaft hineinextrapoliert, schnei. Die nach den drei Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmen überein. Die von anderen Autoren früher festgestellte lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der c. m. c. und der gesamten Gegenionenkonzentration bei Anwesenheit eines Salzes mit gleichem Gegenion wurde durch diese Messungen bestätigt.

H. Lange (Düsseldorf)

Phillips, J. N.-Canberra, **The Energetics of Micelle Formation** (Die Energetik der Mizellbildung). (Trans. Faraday Soc. **51,** 561, 1955). ($8^1/_2$ S.)

Ausgehend vom Massenwirkungsgesetz werden Gleichungen abgeleitet, mit denen die freie Standardenenergie ΔG^0 der Mizellenbildung aus der kritischen Mizellbildungskonzentration c. m. c. und dem Ionisationsgrad der Mizellen berechnet werden kann. Die c. m. c. wird durch

$$(d^3 \Phi / d\, T_c^3)_{T_c = c.\,m.\,c.} = 0$$

definiert, wobei Φ irgendeine physikalische Eigenschaft der Lösung mit idealem Konzentrationsverlauf und T_c die Gesamtkonzentration des langkettigen Ions ist. ΔG^0 wird für Na-Dodecylsulfat, Dodecylaminhydrochlorid, Decyl-, Dodecyl- und Tetradecyl-trimethylammoniumbromid berechnet. Der Anteil jeder CH_2-Gruppe an ΔG^0 ist ebenso groß wie die Adsorptionsenergie pro CH_2-Gruppe an der Grenzfläche Öl-Wasser. Hieraus wird geschlossen, daß das Innere der Mizelle flüssigen Charakter hat. ΔG_0 ist praktisch unabhängig von der Elektrolytkonzentration. Demnach ist anzunehmen, daß der elektrische Anteil an ΔG_0 klein ist. Die Abhängigkeit der c. m. c. von der Kettenlänge bei Abwesenheit und bei starkem Überschuß von NaCl stimmt mit der Theorie überein. Schließlich wird die Wärmetönung und Entropie der Mizellenbildung an Hand eines Kreisprozesses mit Zahlenangaben für Na-Decylsulfonat diskutiert. Auf Grund der energetischen Bedingungen, unter denen eine Mizellenbildung möglich ist, wird eine Definition des Krafft-Punktes gegeben.

H. Lange (Düsseldorf)

e) Gele

Thiele, H. und H. Krönke-Kiel, **Geordnete Kristallisation in ionotropen Gelen.** (Naturwiss. **42,** 389, 1955). ($^5/_8$ S.)

In Fortführung der Strukturierungen durch Eindiffundierenlassen von Ionen in Sole mit anisodiametrischen Teilchen (s. Kolloid-Z. **140,** 76, 1955, und früher) ist jetzt auch die geordnete, anisotrope, intermizellare Kristallisation in den ionotropen Gelen gelungen, so bei Diffusion von 0,1 n Bleinitratlösung in 0,8% Celluloseglykolat und bei Eindiffundieren von 0.02 n CaJ_2 in das ionotrope Ca-Celluloseglykolat; der Vorgang läßt sich in bestimmten Versuchen umkehren. Die Methode kann allgemein zur gerichteten Einlagerung von Kristallen und zur Darstellung mineralischer und bei Organismen vorkommender Zweistoffsysteme angewandt werden. Das Wachstum der Kristallite erfolgt je nach den Versuchsbedingungen parallel, vertikal oder in beiden Hauptrichtungen zu den Fäden des ionotropen Gelgerüstes. Eine Verwandtschaft zu Liesegang-Ringen oder andern Phänomenen besteht nicht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Malm, C. J. und L. J. Tanghe-Rochester, **Chemical Reactions in the Making of Cellulose Acetate** (Chemische Vorgänge bei der Herstellung von Celluloseazetat). (Ind. Eng. Chem. **47,** 995, 1955). (5 S.)

Es wird untersucht, in welchem Mengenverhältnis Essigsäure und Schwefelsäure (Katalysator) bei der Acetylierung von Zellulose sich mit dieser und zwar speziell mit den primären Hydroxylgruppen verbinden bzw. in welchem Mengenverhältnis die beiden Säuren bei der Verseifung an die Zellulose gebunden bleiben. Zu Beginn der Acetylierung verestert sich die Schwefelsäure rascher mit der Zellulose als die Essigsäure, beide Säuren bevorzugen die primären Hydroxylgruppen. Bei der homogenen Verseifung sind kleine Konzentrationen von Wasser der Abspaltung von Schwefelsäure förderlich, begünstigen aber auch die Polymerisationsgradabnahme, hohe Wasserkonzentrationen begünstigen dagegen die Desacetylierung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Makromoleküle

Chapiro, A.-Paris, **Action des rayons sur les polymeres a l'etat solide** (Die Wirkung von Strahlung auf feste Polymere). (J. Chim. Phys. **52,** 246, 1955). (13 S.)

Es wird die Vernetzung eines Polyäthylens (M 28 000) durch γ-Strahlung untersucht. Die Apparatur wird beschrieben und die Ergebnisse in 8 Diagrammen zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß durch die Strahlungswirkung zunächst Wasserstoffatome abgespalten werden. Die Radikale bilden anschließend Vernetzungen oder Doppelbindungen, wenn kein Sauerstoff zugegen ist, der bevorzugt zu einer Carbonylgruppe gebunden wird. Demgemäß erhöht sich der Schmelzpunkt des Polyäthylens im Verlauf der Bestrahlung, bis es schließlich mit vollkommener Vernetzung unschmelzbar wird. Bestrahlt man es in Luft mit einer Intensität von mehr als 400 Röntgen/Minute, so sind zur Unschmelzbarmachung 2,5 Megaröntgen notwendig, im Vakuum oder in Stickstoff genügen nur 1 Megaröntgen. Ist die Intensität der Strahlung geringer als 100 Röntgen/Min. und wird der Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen, so überwiegt die Carbonylbildung und tritt ein oxydativer Abbau ein.

Auf Grund energetischer Berechnung ergibt sich folgende Strahlenwirksamkeit pro ccm Substanz

100 eV = 0,75 Bindungen (Luft)
100 eV = 1,9 Bindungen (Vakuum)
100 eV = 5,1 Radikale.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Spinner, I. H., B. C. Y. Lu und W. F. Graydon-Boston, **Copolymer Composition Distribution** (Zusammensetzung und Verteilung von Kopolymeren). (J. Am. Chem. Soc. **77,** 2198, 1955). (2¼ S.)

Diese theoretische Arbeit geht von der Differentialgleichung aus, welche die Änderung des Molzahlenverhältnisses eines binären Polymeren als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten, der Molenbrüche gebildeten Polymeren, sowie noch vorhandenen Monomeren beschreibt. Hieraus wird eine Beziehung entwickelt, welche die Zusammensetzung des Polymeren in Abhängigkeit vom Umsatzverhältnis Monomer-Polymer darstellt. Für die verschiedenen Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten werden die Funktionen ausgerechnet, als Kurven im Diagramm dargestellt und kurz diskutiert.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Melville, H. W., Burnett, G. M.-Birmingham, **Rate Constants for Polymerization Reactions** (Geschwindigkeitskonstanten von Polymerisationsreaktionen). (J. Polymer Sci. **13,** 417, 1954). (9½ S.)

Die Geschwindigkeitskonstanten wichtiger Radikalkettenpolymerisationen wurden in drei Tabellen zusammengefaßt. Die Auswahlgrundsätze dieser Zusammenstellungen, Hinweise auf die Genauigkeit der Werte usw. sind kurz beschrieben. Die erste Tabelle enthält die Kettenwachstumskonstanten, die zweite die Geschwindigkeitskonstanten für die Abbruchreaktionen und die dritte die für Übertragungsreaktionen. Die Werte sind aus der angloamerikanischen Literatur von 1946—1954 zusammengestellt.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Brett, H. W. W., H. H. G. Jellinek-Adelaide, **Degradation of Long Chain Molecules by Ultrasonic Waves. Part V. Cavitation and the Effect of Dissolved Gases** (Abbau von Kettenmolekülen durch Ultraschall). (J. Polymer Sci. **13,** 441, 1954). (18½ S.)

Benzolische Polystyrol-Lösungen werden einer Ultraschallung von 500 kHz (11,5 Watt/cm² Intensität) nach Sättigung mit verschiedenen Gasen (Luft, Methan, Argon, Wasserstoff, Schwefeldioxyd und Ammoniak) ausgesetzt. Die Depolymerisation wird als Funktion der Beschallungszeit gemessen. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten bei 25° C mit einem Ostwald-Viskosimeter. Mit der Löslichkeit des Gases nimmt die Abbaugeschwindigkeit der Polystyrolmoleküle bei gleicher Beschallung ab. Die Depolymerisation wird in ausführlicher Diskussion mit einer Kavitätstheorie gedeutet.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Deutsch, K., E. A. W. Hoff, W. Reddish-Welwyn Garden City, **Relation between the Structure of Polymers and Their Dynamic Mechanical and Electrial Properties. Part. I. Some Alpha-Substituted Acrylic Ester Polymers** (Beziehungen zwischen der Struktur von Polymeren und ihrem dynamischen Verhalten [elektrisch und mechanisch]). (J. Polymer Sci. **13,** 565, 1954). (17½ S.)

Die mechanischen und dielektrischen Eigenschaften von Polyvinylmethacrylat und Polymethyl-α-chloracrylat werden zusammengestellt und vergleichend diskutiert. Die dielektrischen Messungen erfolgten mit einer Schering-Brücke (30 Hz bis 30 kHz) zwischen 75 und 150° C. Im Bereich von 0.01—30 Hz wurde mechanisch mit einer Dehnungsapparatur gearbeitet (hohe Temperaturen), zwischen -80° C und dem Erweichungsintervall mit der Torsionsmethode. Akustisch erregte Eigenschwingungen (20—2000 Hz) einseitig eingespannter Stäbchen wurden im Bereich von -80—150° C beobachtet. Das Hauptgewicht der Diskussion liegt in dem Versuch, die chemische Konstitution der Substanzen in den Zusammenhang mit den mechanischen und dielektrischen Dispersionsgebieten zu bringen. Entsprechende Darstellungen (Dispersionsgebiete als Funk-

n von Frequenz und Temperatur) gestatten über-
ntliche Vergleiche. Vergleichbare Frequenz- und
mperaturlagen der Verlustmaxima treten immer
m sowohl im dielektrischen als auch im mechani-
en Falle auf, wenn die für dieses Dispersions-
biet verantwortlich zu machenden Moleküleinhei-
polar sind.

K. Jäckel (Marburg/L.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Werner, G. und O. Westphal-Säckingen/Ba-
n, **Stofftrennungen durch Hochspannungs-Papier-
ktrophorese.** (Angew. Chem. **67,** 251, 1955).
/2 S.)

Der Elektrophoresestreifen wird auf eine Kunst-
offplatte in geschlossener Feuchtkam-
r gelegt, welche zur Verhinderung des Austrock-
ns der feuchten Papierstreifen durch die mit stei-
der Spannung quadratisch anwachsende Strom-
rme mittels strömender Sodalösung auf
drige Temperatur gehalten wird; so werden
ichspannungen bis 10000 V bei Wanderungswe-
bis zu 1 m ohne Begrenzung der Versuchsdauer,
ne Feuchtigkeitsänderungen des Papierstreifens
l ohne Änderung der Stromstärke möglich. Be-
hrt hat sich die Vorrichtung zu Trennung und
ntifizierung elektrisch geladener Substanzen klei-
en und mittleren Mol.-Gewichts; im einzelnen
rd die Leistungsfähigkeit an der Trennung von
mischen von Aminosäuren und von Peptiden, an
n Elektropherogramm eines Phenolextrakts aus
nschlichem Harn (Anfärbung mit einem Triketo-
eridein-Derivat), an Hydrolysaten bakterieller
oteine, verschiedenen Zuckermischungen und Ace-
en und Sulfaten verschiedener Schwermetalle ge-
gt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Tiselius, A.-Uppsala, **Elektrophorese und Chro-
tographie von Eiweißkörpern und Polypeptiden.**
gew. Chem. **67,** 245, 1955). (6½ S.)

Vornehmlich aus dem eigenen Labor werden
gst entwickelte Arbeitsweisen besprochen, deren
tführung in Richtung auf weiter ins makromole-
are Gebiet reichende Substanzen zu erwarten ist.
tschritte der freien Grenzflächenelektro-
rese (an Blutplasmen) betreffen die Verbesse-
g des optischen Nachweises, die Entwicklung von
romethoden und Vereinfachungen der Appara-
. Bei Anwesenheit eines stabilisierenden Mediums
eine zonenelektrophoretische Untersu-
ng möglich, wie bei der Filtrierpapier-
ktrophorese (Protein- und Peptidchemie,
nalung von Zuckern als geladene Boratkomplexe
von Abbauprodukten von Nucleinsäuren); Verf.
chreibt seine Apparatur für vergleichende Unter-
hung mit verschiedenen Füllmaterialien und da-
erzielte Befunde, sowie die Vermeidung von
lmessungen infolge von Grenzflächenanomalien
Säulengrenzflächen. Durch Kombination von ver-
ler Flüssigkeitsströmung und horizontalem elek-
chem Transport ergibt sich kontinuierliche
ektrophorese, für welche sehr konstante
rsuchsbedingungen und eine komplizierte Appa-
ur gegeben sein müssen. Nicht elektrochemisch,
dern durch Unterschiede in Oberflächenaffinitä-
und Löslichkeitseigenschaften bedingt sind die
chromatographischen Verfahren. Eigene Er-
fahrungen bei ihrer Verbesserung werden ergänzt
durch Behandlung der Anwendung auf Hochmole-
kulare (versuchte Adsorptionsmittel oder Puffer,
Gradientelution usw.) und der Ausgestaltung in Pro-
tein- und Polypeptidchemie, während der Ausblick
sich mit der Ausnutzung der Aussalzungsad-
sorption und mit zukünftigen Aussichten syste-
matischer Isolierung und Analyse von Viren und
Zellfragmenten beschäftigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Reumuth, H.-Mannheim, **Rox-Ug/** Ein Beitrag
zu Abdruckverfahren zwecks zerstörungsfreier Ober-
flächenprüfung, mikroskopischer und morpholo-
gischer Spurennachweißreaktionen. (Melliand Textil-
beri. **36,** 533, 1955). (6⅔ S.)

Es werden die Ausführungsarten (Zelluloid-
Kampfer-Lösungen, Uhu-Klebstoff-, Polystyrol, Ein-
bettungsmittel mit fasergleichem Brechungsindex)
sowie die Anwendungsmöglichkeiten (Fasern, Ge-
webe, Faserzerstörungen) des Einbett- bzw. Ab-
druckverfahrens beschrieben sowie Hinweise zur
besseren Auswertung der Abdrücke (Beleuchtungs-
art,, flüssige Einbettungsmittel, mikrochemische Re-
aktionen unter dem Mikroskop) gegeben. Die Lei-
stungsfähigkeit der Methode wird mit derjenigen an-
derer Methoden verglichen (Phasenkontrast- und
Anoptral-Mikroskopie).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Borries, B. v.-Düsseldorf, **Die Elektronen-
mikroskopie in den Vereinigten Staaten von Nord-
amerika und in Deutschland.** (Physikal. Bl. **11,** 223,
1955). (5 S.)

Reisebericht über den Stand der elektronen-
mikroskopischen Forschung in den U. S. A., bei
dem darauf hingewiesen wird, daß im Gegensatz
zu der Entwicklungstendenz zur Verbesserung der
Verfahren und der Geräte dort mehr Gewicht auf
die Anwendung der Elektronenmikroskopie gelegt
wird. Hervorgehoben wird die Möglichkeit ameri-
kanischer Forscher, sich völlig diesen Aufgaben
widmen zu können, während dies in Deutschland
aus äußeren Gründen nur eine von vielen sein
könne.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Sechste Tagung für Elektronenmikroskopie.
(Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie).
(Physikal. Verhandlg. **6,** 2, 9, 1955). (32 S.)

Bericht mit Autorreferaten über die auf der sech-
sten Tagung für Elektronenmikroskopie gehaltenen
Vorträge.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Markovitz, H., L. J. Elyash, F. J. Padden
jr. und T. W. de Witt-Pittsburgh, **A Cone-and-
Plate Viscometer** (Ein Kegel- und Platten-Viskosi-
meter). (J. Coll. Sci. **10,** 165, 1955). (8½ S.)

Das beschriebene und schematisch dargestellte
Viskosimeter besteht aus einem fest angeordneten,
abgestumpften Kegel und einer darunter befind-
lichen rotierenden, ebenen Platte. Die zu unter-
suchende Flüssigkeit befindet sich zwischen Kegel
und Platte. An der Platte greift ein konstantes
Drehmoment an, nämlich ein Gewicht (0.5—1000 g),
das an einem Faden hängt, welcher über eine Rolle

um die an der Plattenachse befestigte Trommel gewickelt ist. Aus der Umdrehungsgeschwindigkeit läßt sich die Viskosität nach folgender Formel berechnen:

$$\eta = \frac{L\,3\,\Theta}{2\pi\,\Omega\,R^3}$$

worin L = Drehmoment, R = Radius der Platte, Θ = Winkel zwischen Platte und Kegelmantel, und Ω = Winkelgeschwindigkeit ist.

Das Gerät hat den Vorteil der einfachen Konstruktion und des großen Meßbereiches. Es können Stoffe mit Viskositäten von 1—50000 Poisen gemessen werden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Tollenaar, D. u. M. C. Bisschop-Amsterdam, **The Bar Viscometer** (Das Stangen-Viskosimeter). (J. Coll. Sci. **10,** 151, 1955). (4½ S.)

Die Wirkungsweise dieses Viskosimeters beruht darauf, daß 2 coaxiale Zylinder, zwischen denen sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet, gegeneinander bewegt werden. Dabei bildet sich in der Flüssigkeit ein homogenes Feld von Scherungs-Kräften aus. Die Kraft, die man anwenden muß, um die Zylinder gegeneinander zu bewegen, ist daher ein Maß für die Viskosität. — Die praktische Anordnung geht aus der Abbildung hervor: Eine Stange von sehr gleichmäßigem Durchmesser läuft senkrecht durch einen Metallring, dessen lichte Weite etwas größer als der Durchmesser der Stange ist; zwischen beiden befindet sich die Flüssigkeit. Ein Gegengewicht, das durch einen Faden über eine Rolle mit der Stange verbunden ist, dient zur Einstellung der Fallgeschwindigkeit. — Das Viskosimeter ist geeignet zur Messung von Schubspannungen über 10^4 dyn/cm², hat aber den Nachteil, daß man es nicht temperaturkonstant halten kann.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Schneider, G. und G. Sparmann-Gießen, **Über die Trennung von Pflanzenproteinen mit Hilfe der Hochspannungs-Papierelektrophorese.** (Naturwiss. **42,** 391, 1955). (½ S.)

Die sonst störende Adsorption der zu trennenden Eiweiße an Komponenten des Extrakts oder am Trägerpapier kann erfolgreich überwunden werden bei 1500 V und p_H 11.5 (verdünnter Sörensen-Boratpuffer), wenn in 1½—3 Std. 3 mA pro Streifen hindurchfließen; erprobte Objekte: Frucht und Blatt der Gerste, Wurzel und Blatt der Zuckerrübe, Samen von Rizinus und Soja.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wieland, Th. und G. Pfleiderer-Frankfurt a. M., **Analytische und mikropräparative Trägerelektrophorese mit höheren Spannungen.** (Angew. Chem. **67,** 257, 1955). (4 S.)

Das Arbeiten mit dem beschriebenen Gerät sucht die Trennschärfe bei der Elektrophorese auf puffergetränktem Filtrierpapier durch Abkürzen der Laufzeit mittels Anwendung höherer Spannungen bis 60 V/cm bei gekühlter Unterlage und durch Verringerung störender Diffusionen durch Herabsetzung der Papierfeuchtigkeit zu steigern. Als Unterlage der Träger aus Papier bzw. Stärke- oder Cellulosebrei dienen Glasplatten in einer speziell konstruierten Kammer, während letztere mit dem Träger durch Papier oder Leinen und Cellophanmanschette verbunden wird. Behandelt werden verschiedene Versuche zur Trennung der Aminosäuren von Proteinhydrolysaten, die Isolierung einer neuen Aminosäure der Summenformel $C_6H_{13}O_4N$ aus Phalloidinhydrolysat, die präparative Anwendung auf ein Reaktionsgemisch, die Verfolgung des Transaminierungsgleichgewichts Oxalsäure + Glutaminsäure = α-Ketoglutarsäure + Asparaginsäure, weiterhin die Trennung von Chlorit, Chlorat und Hypochlorit des Na, von Jodat, Bromat und Chlorat und von Fumarat und Maleinat, sowie endlich die präparative Trennung von Eiweißen an einem Gemisch von Serumalbumin des Rindes und Hämoglobin des Pferdes und an den Eiweißkomponenten menschlichen Blutserums.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Geissler, E.-Berlin, **Über die Unterscheidung lebender und toter Hefezellen durch Fluorochromierung mit Berberinsulfat.** (Naturwiss. **42,** 372, 1955). (½ S.)

Nach von der Farbstoffkonzentration und der Suspensionsdichte unabhängigen Zeiten färben lebende Zellen die metachromatischen Volutinkörperchen (Mitochondrien-Äquivalente), während abgestorbene in kurzer Zeit speichern und leuchtendgelb fluoreszieren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gerlach, E. und H.-J. Döring-Heidelberg, **Schnell-Identifizierung von Adenin, Adenosin, Adenosin-Phosphorsäure und Pyridinnucleotiden in Papierchromatogrammen.** (Naturwiss. **42,** 344, 1955). (½ S.)

Zur Vermeidung spektrophotometrischer Analyse am Eluat dient die Methode, welche nach oxydativer Umwandlung des Adenins in gefärbte Substanzen nucleosid- und nucleotid-gebundenes Adenin spezifisch erfaßt; Farbintensität proportional den Konzentrationen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kolin, A.-Chicago, **Verbesserte Auflösung der elektrophoretischen Ausscheidungsmuster.** (Naturwiss. **42,** 367, 1955). (¾ S.)

Durch Anwenden eines Tauchkolbens erlaubt die angewandte Elektrophoreseanordnung das Auseinanderziehen der Bänder beispielsweise von Cytochrom C, Hämoglobin und Katalase.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zijp, J. W. R.-Delft, **Papierchromatographische Identifizierung der Vulkanisations-Beschleuniger.** (Kautschuk u. Gummi **8,** WT 160, 1955). (2¼ S.)

Zur Isolierung der Kautschuk-Hilfsstoffe aus der vulkanisierten oder unvulkanisierten Kautschuk-Mischung wird die Extraktion mit Aceton empfohlen. Eine grobe Trennung der verschiedenen Beschleuniger und Alterungsschutzmittel wird durch salzsauren oder ammoniakalischen Auszug erreicht. Die papierchromatographische Trennung mehrerer Beschleuniger der folgenden 5 Gruppen wird beschrieben: 1. Guanidine, 2. Dithiocarbaminate, 3. Thiuramsulfide (fallen wegen Zersetzung zu Dithiocarbaminaten unter 2), 4. Mercapto-substituierte hete-

cyclische Verbindungen, 5. Thioharnstoffe. Die -Werte der untersuchten Verbindungen werden gegeben.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Schmidt, F. und D. Vorheier-Jena, **Über e Isolierung und Bestimmung des Histamins mit lfe der Papierchromatographie.** (Naturwiss. **42,** 2, 1955). (1/2 S.)

Das Verfahren, Histamin als Azofarbstoff photo-trisch zu erfassen (Schmidt und I. Gruhn, end. S. 391), wird mit papierchromatographischer olierung kombiniert. Zur Abtrennung von Histi-, Tyrosin und Tyramin eignet sich mit 1% NH_3 sättigtes i-Butanol (Laufzeit 20 Std.). Die luft-cknen Chromatogramme werden mit Borsäure-dapuffer und dann mit diazotierter Sulfanillösung idseitig besprüht und durch Besprühen mit 96% hanol konserviert. Quantitative Histaminbestim-ung durch Markieren bei R_f 0,32, Eluieren der sgeschnittenen Fläche mit n/1000 HCl, Kuppelung t diazotierter Sulfanilsäure zum Farbstoff und otometrieren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Jones, E. W. u. M. A. McLean-Wellington euseeland), **A Method of Calculating Fatty Acid mposition from Ester Fractionation Analysis.** ine Methode zur Berechnung der Fettsäure-Zu-nmensetzung aus der Ester-Fraktionier-Analyse). Amer. Oil Chem. Soc. **31,** 473, 1954). (2¼ S.)

Es wird eine mathematische Methode mit Hilfe hrerer Gleichungen mit mehreren Unbekannten twickelt, aus denen Zusammensetzung von Fett-uregemischen bei Anwendung der Methode der ter-Fraktionierung, der Verseifungs- und Jod-hlen ermittelt werden kann. Nomogramme und chenschieber hierzu sollen die Bestimmung er-chtern.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Caronna, G.-Bari u. Palermo, **Cromatografia carta a disco rotante** (Papierchromatographie f rotierender Scheibe). (Chimica e l'Ind. **37,** 113, 55). (2 S.)

Zwischen zwei Scheiben aus Plexiglas, die, auf uer Achse befestigt, durch einen Motor in Rotation rsetzt werden können, wird ein rundes Papier racht, auf dem die Chromatographie vorgenom-n wird. Das Elutionsmittel tritt durch ein Loch der oberen Scheibe ein, die Elution ist in 6—10 nuten beendet.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Beck, G.-Heidelberg, **Weichmacherwande-ng II.** (Kunststoffe **45,** 230, 1955). (1¾ S.)

Kommen zwei PVC Folien verschiedenen Weich-achergehaltes längere Zeit in einen engen Kon-t, so tritt ein Ausgleich des Weichmachers ein. n das Verhalten zu untersuchen, wurde eine Folie s Hart-PVC mit einer anderen mit je 50% bzw. 0% Weichmacher zusammengepreßt und 10 Tage einem Ofen bei 70° gelagert. Die so erhaltenen gebnisse von 16 technischen Weichmachern wer-den in einer Tabelle zusammengefaßt. Es zeigt sich: ein Weichmacher wandert um so mehr, je geringer seine Viskosität und die Wechselwirkung mit dem Polymeren ist. So wird 30% Dibutylphthalat als Solvathülle festgehalten, es wandert nur 1% aus. Wird sein Anteil auf 50% erhöht, so liegt der Rest lockerer gebunden vor; dementsprechend wandern nun 22% aus.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Daidone, Ph. C., **Water Tolerance Values of Vinyl Plasticisers (Wasserverträglichkeit von Polyvinyl-Weichmachern).** (Modern Plastics **32,** 159, 1955). (3 S.)

Die Verträglichkeit von hydrophoben Weichmachern mit Aceton ist dadurch zu kennzeichnen, wieviel Wasser man zusetzen kann, bis eine Phasentrennung und Entmischung auftritt. Dieser Wert wird für 52 technische Weichmacher tabelliert. Mischungen dieser Weichmacher mit Polyvinylchlorid deuten darauf hin, daß ein hoher Wasserwert einer guten Verträglichkeit des Weichmachers mit PVC entspricht und umgekehrt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Fram, P., G. T. Stewart, A. J. Szlachtun-Washington. **Emulsion Polymerisation by Continuous Feed of Reactants. Laboratory Scale Production of High Solids Latex** (Emulsionspolymerisation mt fortlaufender Zugabe der Kompenenten. Die Herstellung von hochkonzentriertem Latex im Laboratoriumsmaßstabe.) (Ind. Eng. Chem. **47,** 1000, 1955). (6 S.)

Es wird zunächst eingehend die Anlage beschrieben, mit der in einem 5 Liter Kolben unter Stickstoff halbkontinuierlich ein 55% Latex aus 70—30 Butylacryl- und Acrylnitril hergestellt wird. Gegenüber der alten Methode, bei der sämtliche Reaktionsteilnehmer vom Beginn der Reaktion an zugegen sind, hat die allmähliche Zugabe den Vorteil einer besseren Temperaturregelung, eines schnelleren Umsatzes und eines einheitlicheren Produktes. Die Rezepturen von 6 verschiedenen Mischungen und ihre physikalischen Eigenschaften, wie u. a. Dehnbarkeit, Reißwiderstand, Abreibfestigkeit und Biegsamkeit werden in zwei Tabellen zusammengestellt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Wartmann, L. H.-Bound Brook, N. J., **Heat and Light Degradation of Vinyl Chloride Resin** (Wärme und Lichtabbau von Vinylchloridpolymeren). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1013, 1955). (7 S.)

Unter Einwirkung von Licht und Wärme spaltet PVC HCl ab, es entstehen Verfärbungen. Man nimmt an, daß sich farbvertiefende konjugierte Doppelbindungen bilden. Können diese dann mit Sauerstoff reagieren, so findet eine Aufhellung der Farbe statt. Als Stabilisator werden Metallverbindungen zugesetzt, welche die HCl-Abgabe verhindern. Es werden 10 technische übliche Verbindungen untersucht, als wirksamste zeigen sich Bleisalze, doch ist auch eine gegenseitige Verstärkung festzustellen, indem die andere Komponente wieder für eine Aufhellung sorgt. Allgemein zeigt sich, daß der Stabilisator nur solange wirksam ist, bis er sich das Chlorid umgewandelt hat. Beginnt freies HCl in der Substanz aufzutreten, dann beginnt der Abbau.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Suhr, H.-Berlin-Charlottenburg, **Kriechstromfestigkeit, ein kritischer Beitrag zur Verfahrenstechnik.** (Kunststoffe **44,** 503, 1954). (3¾ S.)

Um die im DIN-Entwurf 53480 bzw. VDE 0303 Teil 1/... 52 festgelegten Prüfverfahren für die Kriechstromfestigkeit von Isolierstoffen (Kriech-, Tauch- und Dampfverfahren) vergleichend beurteilen zu können, wurden „viele 100" Einzelmessungen an über 50 Isolierstoffen durchgeführt. In der Mehrzahl der Fälle ergaben sich mit allen drei Methoden übereinstimmende Werte. Für die Praxis genügt danach eine Einteilung in nur 3 statt 5 Isolierstoffklassen. Unterschiedliche Ergebnisse an einer Substanz mit den jeweiligen Prüfverfahren sind weitgehend mit dem verschiedenen experimentellen Prüfvorgang zu erklären. Als Verfahrenseinflüsse werden Prüfzeit, Temperatur, Stromübergang und verwendungsbedingte Beanspruchung des Materials diskutiert. Die Tiefe der Aushöhlung nach der Prüfung im nassen Kriecherspannungsverfahren ist gleichfalls ein Kriterium für die Kriechstromfestigkeit. Die Lichtbogenfestigkeitsprüfung nach ASTM D 495-48 T zeigt weitgehende korrespondierende Ergebnisse mit dem deutschen Verfahren nach DIN-Entwurf 53480. Der Begriff Kriechstromsicherheit ist eine rein durch die konstruktive Verwendung von Isoliermaterial bedingte Eigenschaft elektrischer Bauteile, während unter Kriechstromfestigkeit eine Materialeigenschaft zu verstehen ist.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Wintergerst, S. u. E. Rückerl-München, **Über das Kriechverhalten thermoplastischer Kunststoffe.** (Kunstst. **44,** 494, 1954). (3½ S.)

Unter gewissen Verformungsbedingungen (Temperatur und Belastung) weisen die Kriechkurven von Plexiglasstäben, die unter konstanter Zugspannung (1,6—2 kg/mm²) stehen, Unstetigkeiten auf, die auf eine Art ruckweises Kriechen hindeuten. Dieser Vorgang wird molekular zu deuten versucht. Ein Feder-Kolben-Modell („eineinhalbfaches"-Maxwell-Modell), dem in Reihe zum Kolben außer einer Feder noch eine Art Rutschkuppelung geschaltet wird, dient zur Beschreibung der Fließkurven. Die Bildung und das Verheilen von Oberflächenquerrissen im verformten Material wird mit Fehlstellen im Rahmen des entworfenen molekularen Bildes vom unstetigen Kriechvorgang erläutert.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Sun, K. H.-Pittsburgh, **Effects of Atomic Radiation on High Polymers** (Die Wirkung radioaktiver Strahlung auf Hochpolymeren). (Modern Plastics **32,** 141, 1954). (11 S.)

In einer großen zusammenfassenden Übersicht erklärt der Autor zunächst die für die Hochpolymeren wichtigsten Wirkungen radioaktiver Strahlung, nämlich den Energieverlust der einfallenden Strahlung bzw. Teilchen, der Ionisation, Elektronenanregung, Platzwechsel und Gitterstörungen auslösen kann. An die Betrachtung der Strahlungseinheiten und die Durchdringungsfähigkeit bei hochpolymeren Kohlenwasserstoffen schließt sich eine Aufzählung der heute laboratoriumsüblichen Strahlungsquellen an. Die physikalisch-chemischen Veränderungen im Material beruhen hauptsächlich auf 1. Hauptvalenzbruch bzw. Bildung freier Radikale, 2. Dissoziation oder Depolymerisation, 3. Molekülrückbildung und 4. elektrischer Leitfähigkeit des Materials während der Bestrahlung. Am bestrahlten Polyäthylen z. B. beobachtet man demgemäß Gasbildung (u. a. Wasserstoff), Depolymerisation, Polymerisation, Vernetzung, Auftreten von Doppelbindungen, deren Hydrierung, Änderung der Kristallinität. Die wichtigsten Eigenschaften bestrahlten Materials werden ausführlicher besprochen. Aromatische Ringe im Makromolekül zeigen größere Resistenz gegenüber der Bestrahlung. Die wichtigste praktische Wirkung der Bestrahlung ist wohl die Vernetzung linearer Makromoleküle. Scharfe paramagnetische Resonanzen (mit Feinstruktur) beweisen das Vorhandensein freier Radikale. Im letzten Teil der Arbeit werden Sekundärerscheinungen besprochen, wie Farbänderungen, Änderung der Transparenz, Ansteigen der Schmelzpunkte, Absinken der Löslichkeit, Molekulargewichtsänderungen, Dichteänderungen, Änderung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Materials usw. Die Fülle der kurz umrissenen Beobachtungsergebnisse wird abschließend durch einen Überblick über die praktische Anwendungsmöglichkeit der radioaktiven Bestrahlung von Hochpolymeren ergänzt. 132 Literaturzitate.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Kaufmann, H. S., Ch. O. Kroncke jr. und C. R. Gianotta, **Determination of Apparent Molecular Weight of Polychlorotrifluoroethylene** (Bestimmung des mittleren Molekulargewichts von Polychlortrifluoräthylen). (Modern Plastics **32,** 146, 1954). (3 S.)

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Polychlortrifluoräthylen sind bisher drei Methoden in Gebrauch: 1. der NTS-Test (no strength temperature Test), 2. der Fließindextest und 3. die viskosimetrische Methode. Diese Meßverfahren erfordern in der Praxis Zeit, Aufwand und geübte Ausführende. Daher wurde hier eine neue Meßmethode entwikkelt, die auf einfachem Wege zu sicheren Ergebnissen führen soll. Bei diesem sog. ZST-Test (zero strength time-Test) wird die Zeit gemessen, die zum Abreißen einer in bestimmter Weise gekerbten Materialprobe bei 250° C unter geringer konstanter Belastung (7,5 g) erforderlich ist. Die Herstellung entsprechender Folien, das Herausschneiden der Proben und die in einem speziell entwickelten halbautomatischen Gerät erfolgende Prüfung werden ausführlich beschrieben. Trägt man die log-ZST-Zeitwerte gegen die aus dem NST-Test bzw. aus der Viskositätsmessung stammenden Kenngrößen auf, dann zeigt sich die Linearität. Die Abweichungen beim Vergleich mit dem NST-Test-Temperaturen werden auf Depolymerisation des Polymeren bei letzterem Verfahren zurückgeführt.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Bier, G., Schäff, R. und K. H. Mahrs, **Herstellung und Eigenschaften fluor-haltiger Polymerisate.** (Angew. Chem. **66,** 285, 1954). (8 S.)

Auf Grund ihrer speziellen Eigenschaften haben fluor-haltige Polymere in der Nachkriegszeit besondere Bedeutung erlangt. Ausgehend von der Betrachtung der hohen Bindungsenergie der C-F-Bindung und der Reaktionen einiger fluor-haltiger Kohlenwasserstoffe werden dann die Reaktionsmechanismen der Polymerisationsreaktionen von Polytrifluorchloräthylen und Polytetrafluoräthylen ausführlich diskutiert, insbesondere die Aktivierung der Radikalkettenpolymerisation und die verschiedenen Polymerisationsarten (Block-, Lösungs- und

ischpolymerisation). Die Molekulargewichtsbe-mmung der Produkte bereitet wegen ihrer prak-chen Unlöslichkeit unter normalen Bedingungen hwierigkeiten. Während das Polytrifluorchlor-hylen wenigstens oberhalb 100°C in fluor- bzw. llorhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen löss-h ist und so eine viskosimetrische Bestimmung laubt, bietet das Polytetrafluoräthylen keine öglichkeit zur Viskosimetrie. Eine Methode, die ufschluß über den Polymerisationsgrad des letzten oduktes liefern soll, bedient sich der Peroxyd-stimmung (radioaktive Schwefelatome im Per-yd) unter der Annahme, daß diese Verbindung s Starter und beim Abbruch in das Makromole-il eingebaut wird, und daß während der Poly-erisation keine Kettenübertragung stattfindet. ese Untersuchung zeigt, daß für die Polymerisa-on dieser Produkte der grundsätzlich gleiche Ab-uf der Reaktion wie bei den anderen Vinylmono-eren maßgeblich ist. Als Hauptproblem der Poly-erisation fluor-haltiger Monomerer wird die Rein-it der Ausgangsprodukte und das reine Arbeiten ährend des Vorganges sowie die Aufarbeitung der odukte herausgestellt. Abschließend werden die rarbeitungsmöglichkeiten auf Grund der Eigen-haften der Polymerisate diskutiert.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Referat nach R. H. Carey, (SPE-Journal **10,** /21 und 41/42, 1954) von H. R. Jacobi-Ludwigs-fen-Rhein, **Die mechanischen Eigenschaften von olyäthylen.** (Kunstst. **45,** 146, 1955). (4⅓ S.)

Die gegenseitigen Beziehungen von Spannungs- und hnungsverhalten beim Polyäthylen sind für das samtverständnis des mechanischen Verhaltens die-s Stoffes wesentlich. Mechanisch kurzzeitig bean-ruchtes Polyäthylen zeigt drei charakteristische rformungsbereiche: 0—50 % Dehnung pseudo-stisch, 50—350 % überwiegend plastisch und hr als 350 % wieder betont elastisch. Die rech-rische Erfassung dieser Eigenschaften, der Tem-ratur- und Molekulargewichtseinfluß und die im Polyäthylen besonders wichtige Spannungs-rrosion sind ausführlich beschrieben. Ergebnisse n Dauerstandversuchen mit und ohne Spannungs-rrosion umreißen die Langzeitreaktion des Ma-rials. Im einzelnen werden neben praktisch wich-gen Prüfmethoden entsprechende Meßergebnisse nd physikalische Überlegungen zur Deutung des aterialverhaltens zusammengetragen.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Meysenburg v., C. M.-Darmstadt, **Verfahren r Bestimmung der Fließeigenschaften von härt-ren Preßmassen.** (Kunstst. **45,** 48, 1955). (4 S.)

Dem Kunststoffverarbeiter wird ein Prüfgerät rgeschlagen, das sowohl die Eigenschaften von reßmassen mit Feinstruktur als auch von solchen it Grobstruktur zu charakterisieren gestattet. ach Diskussion der sog. Becherverfahren (ASTM -731 und DIN 53465) und des Flow-Testes (ASTM 569) wurden die Nachteile dieser Methoden her-sgestellt. Der Flow-Test ist auf die Prüfbarkeit n Pulvern beschränkt.

Basierend auf verschiedenen Vorversuchen urde daher ein Gerät entwickelt, das sowohl Pul-r als auch Schnitzelmaterial in einem Kanal zu ntersuchen gestattet. Die wesentlichen Voraus-tzungen für dieses Gerät wurden durch die Er-ittlung eines geeigneten mittleren Fließkanal-querschnittes und des entsprechenden Preßdrucks geschaffen. Das neu entwickelte Gerät hat z. B. mit einem Fließkanal von 4 mm × 15 mm und einem Prüfdruck von 3000 kg praktisch reproduzierbare Meßergebnisse an harten und weichen Schnitzel- und Pulverpreßmassen ergeben. Es arbeitet selbstregistrierend, wird mit einem Flüssigkeitsthermostaten beheizt, hat auswechselbare Konuseinsätze und kann auch zum Flow-Test benutzt werden. Auf Grund der definierten Temperaturregelung und Druckerzeugung kann lediglich die unterschiedliche Oberflächenrauhigkeit der Kanäle bei mehreren Geräten Fehler bedingen. Diese Fehlerquelle läßt sich, wie gezeigt wurde, auch ausschalten.

K. Jäckel (Marburg/L.)

b) Elastomere

Sutter, L. u. L. E. Straka-Akron, **Engineering Developments of Rubber. July 1953—Aug. 1954** (Technische Entwicklung beim Kautschuk). (Rubber Age, **38,** 885, 1955). (7½ S.)

Jahresbericht (Juli 1953—August 1954) über die in dieser Zeit erschienenen technologischen Arbeiten des Kautschukgebietes. (121 Literaturzitate.)

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Rostler, F. S. u. R. M. White-Oildale, Calif., **Dry Compounding and Latex Masterbatching of Oil-Extended GR-S** (Die Bereitung von mit Öl gestrecktem GR-S im Trockenzustand und in der Latex-Stammischung). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1069, 1955). (8 S.)

Die Streckung von GR-S mit definierten Petroleumprodukten, in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung, wird beschrieben. Die physikalischen Eigenschaften eines Öl-gestreckten GR-S sind gut, wenn das Öl viel N-Basen und relativ wenig Paraffin enthält. Eine Verbesserung der Beständigkeit kann durch Erwärmen des Cocoagulates erreicht werden. Ein Öl, das in der Hauptsache aus Paraffin besteht, erhöht zwar die Beständigkeit, neigt aber dazu, als Weichmacher zu wirken. Umfangreiches Versuchsmaterial ist beigefügt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Brown, H. P. u. C. F. Gibbs-Brecksville, Ohio. **Carboxylic Elastomers** (Carboxylgruppen enthaltende Kunststoffe). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1006, 1955). (7 S.)

Die Herstellung dieser Verbindungen kann allgemein nach folgenden 3 Prinzipien erfolgen: 1) Copolymerisation unges. Carboxylsäuren (z. B. Acrylsäure) mit Olefinen und Dienen. 2) Hydrolyse von Polymeren, welche Ester-, Nitril-, Amid- oder Säurechloridgruppen enthalten. 3) Beimischung von ungesättigten Carboxylsäuren zum Polymeren im Latex. Die so hergestellten Rohpolymeren haben andere Eigenschaften als die entsprechenden carboxylfreien Polymeren, wenn der Carboxylgehalt größer als 0.1 Äquivalent ist. So ist unter anderem der Temperaturbereich der Elastizität erhöht, die Filmbildung wesentlich verbessert und die Quellbarkeit in Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln vermindert, in Wasser dagegen erhöht. Schließlich hat das Carboxylgruppen enthaltende Rohpolymere die Neigung, zu vernetzen. Die Carboxylgruppen erlauben eine Vulkanisation bzw. Vernetzung ohne

Schwefel, durch Salzbildung mit zweiwertigen Metallionen, durch Veresterung mit Alkoholen, durch Amidbildung mit Polyamiden oder durch Anhydridbildung. Die physikalischen Eigenschaften einiger Vulkanisate werden angeführt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Kovacic, P.-Wilmington, **Bisalkylation Theory of Neoprene Vulkanisation** (Bisalkylierungstheorie der Neopren-Vulkanisation). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1090, 1955). (4¼ S.)

Im Neopren sind die Monomereinheiten durch 1,4- oder 1,2-Addition miteinander verknüpft. Bei der 1,2-Addition entsteht eine tertiäre Allylgruppe, in welcher das Cl-Atom sehr locker gebunden ist. Im untersuchten Neopren sind 1,5 % des gesamten Chlors labil gebunden, entsprechend dem Gehalt von 1,5 Mol % an 1,2-addiertem Monomeren. Beim Erwärmen des Neopren-Latex wird das aktive Chlor langsam in Freiheit gesetzt, wobei Vernetzung eintritt. — Das tertiäre Allylchlorid reagiert mit Anilin oder Piperidin unter HCl-Abspaltung, so daß nach der Reaktion der N-Gehalt des Polymeren dem Cl-Gehalt vor der Reaktion entspricht. Neopren kann daher vulkanisiert werden, wenn es mit gewissen bifunktionellen organischen Verbindungen reagiert, wie z. B. Diaminen, Aminophenolen, Thioharnstoffen oder Thioamiden. Diese Vulkanisation beruht auf einer Bisalkylierung der angeführten Verbindungen, wobei das freiwerdende Chlor durch gleichzeitig anwesende Metalloxyde (MgO, ZnO) gebunden wird. Entsprechende monofunktionelle Verbindungen bewirken keine Vulkanisation; haben sie jedoch mit Neopren reagiert, so ist dieses ungeeignet zur Vulkanisation durch bifunktionelle Verbindungen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Kunowski, H. u. U. Hofmann-Darmstadt, **Vergleichende Untersuchung von Kautschukfüllstoffen.** (Angew. Chem. **67,** 289, 1955). (12 S.)

Von 60 verschiedenen Kautschukfüllstoffen werden die physikalisch-chemischen Daten, wie Teilchengröße, spez. Oberfläche, Wasseransaugvermögen, Korngrößenverteilung, Sedimentvolumen u. a. m. ermittelt. Der Einfluß dieser Füllstoffe auf die Eigenschaften des mit ihnen gefüllten Kautschuks (Buna S und Naturkautschuk) wird untersucht. Dabei wird festgestellt, daß ein Zusammenhang besteht zwischen den physikalisch-chemischen Daten der Füllstoffe und ihrer Wirkung auf den Kautschuk, insbesondere ein Gleichlauf zwischen Korngröße bzw. spez. Oberfläche und Weichheit. Von großer Bedeutung für die technologischen Daten des gefüllten Kautschuks ist die Aufteilbarkeit des Füllstoffs im Vulkanisat, denn erst dadurch kann die spez. Oberfläche wirksam werden. Zahlreiche Tabellen und elektronenmikroskopische Aufnahmen veranschaulichen die Versuchsergebnisse.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Baader, Th.-Isernhagen/Hann., **Das Mooney-Viskometer.** (Kautschuk u. Gummi **7,** 263, 1954). (3 S.)

Der zusammengefaßte Bericht von einer Untersuchung über die Prüfung von Gummiproben mit dem Mooney-Viskosimeter klärt zunächst die Bedingungen für die Beschaffenheit der Meßproben. Eine echte Viskositätsmessung findet nur dann statt, wenn zwischen Rotor und ruhendem Teil eine verbindende Materialschicht existiert. Letzteres ist bei unsorgfältiger Probenherstellung oft nicht garantiert. Die vergleichende Untersuchung zwischen Mooney-Viskosität und Defo-Prüfung weist einen Weg, der es gestattet die Mooney-Viskosität in einen dem Verformungswiderstand (DH) entsprechenden und in einen dem elastischen Verformungswiderstand (DE) des Defo-Testes entsprechenden Anteil zu zerlegen. Es zeigt sich, daß der elastische Anteil, der relativ hoch sein kann, vom Mooney-Viskosimeter mit erfaßt wird. D. h. gleiche M.-Viskositäten können an ganz verschiedenem Material auftreten, obwohl jedes Material andere DH-, DE-Wertkombinationen zeigt. Dieser Sachverhalt kann Ursache der in der Literatur auftretenden Widersprüche sein. Die Bestimmung des elastischen Anteils spielt aber gerade für die Verarbeitung eine wesentliche Rolle.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Ecker, R., Bannasch, H. u. W. Heidemann-Leverkusen, **Vergleichende Messungen mit Plastometern.** (Kautschuk u. Gummi **7,** 170, 1954). (10 S.)

Um die Prüfergebnisse verschiedener Plastometer vergleichen zu können, wurde eine Reihe dieser Geräte in Parallelversuchen getestet. Die Messungen fanden an Naturkautschuk, Buna S, GR-S, und Polysar S statt. Teilweise wurden auch Mastikations- und Abbauzeiten gemessen. Die Meßwerte, die mit den verschiedenen Plastometern erhalten wurden, sind gegen die Defo-Härte aufgetragen. Die Besprechung der einzelnen Plastometertypen beschränkt sich darauf, das Meßprinzip, die Probenherstellung, die Vor- und Nachteile in arbeitstechnischer Hinsicht zu erörtern und die graphisch dargestellten Meßergebnisse zu diskutieren. Untersucht wurden: das Shore-Härte-Gerät mit Spezialnadel, das Gerät nach Marzetti, das Williamsplastometer, eine verbesserte Konstruktion dieses Typs (das sog. Schneider-Bayer-Plastometer, das die Rückverformung definiert zu erfassen gestattet und Belastungen zwischen 10 und 1000 g zuläßt), den Plastizitätsprüfer nach Scott, das Hoekstra-Plastometer, das Defo-Gerät, eine Abänderung des Defo-Gerätes nach einer Konstruktion der Farbenfabriken Bayer (arbeitet schneller, mit konstanter Geschwindigkeit, gestattet genauere Ablesung), das Mooney-Viskosimeter. In einem Korreferat diskutiert J. Behre (Hamburg) ausführlicher die Rolle des Ausflußplastometers.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Kapadia, F. H.-Poona/Indien, **Viscosities of dilute solutions of rubber and chlorinated rubbers.** (Die Viskositäten verdünnter Lösungen von Kautschuk und Chlorkautschuk). (Makrom. Chem. **13,** 194, 1954). (6½ S.)

Mit einem Fenske-Viskosimeter wurden die spezifischen Viskositäten hochverdünnter Kautschuklösungen (0,05—0,02 g/100 ml) bei 30 und 40 0,02°C gemessen. Es handelt sich dabei um Tetrachlorkohlenstofflösungen von Kautschuk, dessen Sol- und Gel-Fraktionen aus der Extraktion mit Petroläther und Chlorkautschuk mit verschiedenem Chlorgehalt. Alle Lösungen zeigen bei Konzentra-

onen unterhalb von 0,1 g/100 ml Maxima in den η_{spez}/c-Konzentrationskurven. Der Effekt ist bei llen untersuchten Lösungen annähernd gleich ausprägt. Noch stärkere Verdünnung führt zur starn Abnahme der η_{spez}/c-Werte. Die Extrapolation uf die Konzentration 0 ergibt dann weit kleinere renzviskositäten als nach den bisherigen Verhren.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Leaman, L.-Brockton/Mass., **The Rheology of ubber Solutions and Suspensions II — Latex and atex Compounds** (Die Rheologie von Gummilösunen und Suspensionen). (Rubber Age, **1954,** 537). S.)

In einer gerafften Übersicht werden die für den raktiker wesentlichen Gesichtspunkte zur Beurilung eines Latex zusammengestellt. Ausgehend n der kolloiden Beschaffenheit des Latex werden ine durch rheologische Prüfung erkennbaren igenschaften besonders diskutiert. Das Hauptgeicht liegt dabei auf der Besprechung der Thixoopie solcher Systeme. Dazu wurden u. a. mit nem Brookfield-Viskosimeter Latices rein und mit rschiedenen Zusätzen untersucht und nach der ysteresis-Schleifen-Methode von Green ausgeertet und kurz beschrieben.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Osthoff, R. G., Bueche, A. M. u. W. T. rubb-Schenectady N.Y., **Chemical Stress-Rexation of Polydimethylsiloxame Elastomers** Chemisch bedingte Spannungsrelaxationen von olydimethylsiloxan). (J. Am. Chem. Soc. **76,** 4659, 954). (4 S.)

Verschiedene Polydimethylsiloxane wurden nach r Methode von Hyde hergestellt. Im Temperaturreich von 25—250°C erfolgte die Messung der pannungsrelaxationen dieses Materials in verhiedener Gasatmosphäre. Proben mit geringem atriumhydroxyd- und Benzoylperoxydgehalt rexieren bei höheren Temperaturen in Luft und ickstoff verschieden schnell. Feuchtigkeit und Kohndioxyd beschleunigen die Relaxation stark, beonders dann, wenn im hochpolymeren Material ure oder basische Komponenten enthalten sind. as reine katalysatorfreie Produkt zeigte über 70 unden keine Spannungsrelaxation mehr, wenn es urch radioaktive Bestrahlung schwach vernetzt orden war. Es relaxiert aber in Kohlendioxydmosphäre oder feuchter Luft.

Der Relaxationsmechanismus wird mit Hauptlenzbrüchen der Kettenmoleküle und entsprechener erneuter Bindung in sterisch günstigerer Lage edeutet. Dem normalen Platzwechselmechanismus orlagert sich also diese chemisch bedingte Reakion. Die für die einzelnen Entspannungsvorgänge rechneten Aktivierungsenergien der Relaxationsrozesse beweisen, daß z. B. basische Komponenten n elastomeren System die Aktivierungsenergie um 5% gegenüber dem reinen Silikonkautschuk herrsetzen.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Reese, J.-Wiesbaden, **Papierchromatographische udien über die Verharzung von Phenolalkoholen.** Kunststoffe **45,** 137, 1955). (9 S.)

Gemische von bis zu dreikernigen Phenolalkoholen lassen sich durch eine zweidimensionale Papierchromatographie gut voneinander trennen und auf Grund ihrer Wanderungsgeschwindigkeit verhältnismäßig sicher identifizieren. Als erstes Lösungsmittel wird Wasser — CO_2, als zweites Butanol — NH_3 benutzt. Nach dieser Methode wurde die alkalische (Resol-) und die saure (Novolak-) Kondensation von Phenol-Formaldehyd untersucht. Zur Prüfung der Ergebnisse wurden anschließend analoge Reaktionen mit bekannten Phenolalkoholen vorgenommen und die Ergebnisse eingehend diskutiert. Es zeigte sich, bei der alkalischen Resolbildung entstehen als erstes schnell sämtliche Methylolverbindungen, die dann in p-Stellung langsam weiter kondensieren. Bei der sauren Novolakbildung gibt es zunächst ebenfalls kurzzeitig Methylole, die dann sofort wieder umgesetzt werden, so daß im Endprodukt kein Methylol mehr vorhanden ist. Die Geschwindigkeit der Formaldehydanlagerung ist vom p_H abhängig, sie hat bei dem p_H 4,5 ein Minimum.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Scheele, W., O. Lorenz und W. Dummer-Hannover, **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 2. Mitteilung. Die Vulkanisation der Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide (II).** (Kautschuk u. Gummi **8,** 2 WT, 1955). ($6^1/_2$ S.)

In drei Tabellen werden die Ergebnisse der Kautschukvulkanisation mit Tetra (methyl, äthyl, propyl)-thiuramdisulfid auf Grund einer Aceton-Heißextraktion denen aus einer Essigester-Kaltextraktion gegenübergestellt. Zuverlässigere Werte gibt zwar die letztere, obgleich sie 5—6 Tage dauert. Die Konzentration der Thiuramdisulfide folgt bei 120—150° und kurzen Vulkanisationszeiten einer Reaktion 1. Ordnung, erst nach längeren Zeiten treten Abweichungen auf. Bei 87° C ist sie stets 1. Ordnung. Die Dithiocarbaminatreaktion verhält sich ganz entsprechend, also ist die Diffusion der Reaktionspartner für die Kinetik ausschlaggebend. Nach langen Vulkanisationszeiten ist der Umsatz von Thiuramdisulfid zu Dithiocarbaminat konstant. Durch eine sterische Behinderung des bereits einseitig gebundenen Thiurams ist dies ohne weiteres zu erklären.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Schneider, P.-Leverkusen, **Alterungsschutzmittel und ihr Einfluß auf die Oxydation von Kautschuk und Kautschukvulkanisaten.** (Angew. Chemie **67,** 61, 1955). (8 S.)

Nach einem Eingehen auf die verschiedenen Methoden der Alterungsprüfung und künstlichen Alterung werden die wichtigsten Alterungsschutzmittel für rohen und vulkanisierten natürlichen und synthetischen Gummi beschrieben. Es sind vor allem sekundäre aromatische Amine, Phenole und bestimmte heterocyklische Verbindungen, welche die Sauerstoffaufnahme an den Doppelbindungen des polymeren Moleküls verhindern sollen. Die Sauerstoffoxydation geht primär über Kettenradikale, welche das Schutzmittel abbricht, wie es am Beispiel des Isoprens erklärt wird. Sekundärreaktionen ermöglichen zusätzlich dann eine direkte Reaktion des Sauerstoffs mit den Doppelbindungen. Die Wirkung der Schutzmittel, wie z. B. Phenol oder sek. arom. Aminen wird an Modellversuchen diskutiert.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Servais, P. C.-Midland, **Compounding Silicone Rubber (Das Mischen von Silicon-Kautschuk).** (Rubber Age **38,** 879, 1955). (3 S.)

„Dow Corning 410 Gum" ist ein Dimethylsilikon mit M = 400 000 und einigen Phenyl- und Vinylgruppen längs der Kette. Die Phenylgruppen bewirken eine Herabsetzung der Erstarrungstemperatur, die Vinylgruppen, daß das Silikon mit Schwefel vernetzt, also vulkanisiert werden kann.

Unter den Ratschlägen für eine zweckmäßigste technische Verarbeitung wird erwähnt, daß als Füllstoff Kieselsäure oder Ruß geeignet ist. Als Additiv wird Cadmium- oder Quecksilberoxyd empfohlen und als Vulkanisationsmittel Schwefel oder eine schwefelhaltige org. Substanz. Das Mischen geschieht zweckmäßigst in der Reihenfolge: Polymer, Füllstoff, Zusatz, Vulkanisator. Die Vulkanisation dauert bei ca. 130° 10 Minuten. Das Vulkanisat hat eine Dehnbarkeit von 325%, einen Elastizitätsbereich von —77 bis +205°C und ist mit natürlichem und künstlichem Kautschuk verträglich.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Brown, H. M., J. H. Langston und W. T. Rainey jr.-Clemson, South Carolina, **Effect of Colloidal Silica Treatments on Cotton Processing Characteristics and Yarn Quality** (Wirkung einer Behandlung mit kolloider Kieselsäure auf das Verhalten von Baumwolle bei der Verarbeitung und auf die Garnbeschaffenheit). (Text. Res. J. **25,** 462, 1955). (10 S.)

Zur Vergrößerung der Haftfähigkeit von Baumwollfasern (Reibung zwischen den einzelnen Fasern), die die Erzielung festerer Garne gestattet und den Abfall vermindert, werden vergleichenderweise Behandlungen der Baumwolle mit verschiedenen Verbindungen des Siliciums, wie Natriumsilikat, Siliziumtetrachlorid, Kieselsäureäthylester, Methyltrichlorsilan und Dimethyldichlorsilan durchgeführt, zum Vergleich werden ferner Harze, Metallsalze, Gelatine, Stärke und insbesondere kolloide Kieselsäure benutzt. Die Verbesserung ist am auffälligsten bei kurzfaseriger Baumwolle niedrigen Reifegrades.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Bühler, H. R. und H. Zahn-Heidelberg, **Über einen mikroskopischen Nachweis von Polyesterfasern.** (Melliand Textilber. **36,** 542, 1955). (1 S.)

Eine Anfärbung mittels einer Lösung von 0,5 g Sudanrot 7 B in 20 ccm 80%igem Phenol gestattet Polyesterfasern zu identifizieren, da andere Fasern entweder aufgelöst oder nicht angefärbt werden. Eine gewisse Mehrdeutigkeit besteht nur im Fall der formalisierten Polyvinylalkoholfasern (Kuralon) sowie der Fasern aus dem Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Acrylnitril (Dynel). Die Unterscheidung gelingt dadurch, daß aus Dynel die Farbe durch Aceton leicht ausgewaschen werden kann und daß Kuralon in warmer 25%iger Schwefelsäure löslich ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Würz, A.-Ludwigshafen, **Veränderungen und eventuelle Schädigung der Wolle bei verschiedenen Färbeverfahren.** (Melliand Textilber. **36,** 589, 1955). (8¾ S.)

Es wird das Verhalten von Wollproben in Schwefelsäurelösungen mit einem Gehalt bis zu 10% und in bis 2%igen Lösungen von kalzinierter Soda untersucht. Zum Nachweis der Änderungen der Wolle wird die Alkalilöslichkeit, die Säurelöslichkeit, der Cystingehalt und das textilmechanische Verhalten herangezogen. Die Schädigung der Wolle tritt vor allem an den Peptidbindungen und den Disulfidbrücken ein; im sauren Bereich findet eine Spaltung der Peptidbindungen statt (entsprechend einer Zunahme der Alkalilöslichkeit), die in extremen Fällen zu einer Abnahme von Scheuerfestigkeit, Reißfestigkeit und Bruchdehnung führt. Im alkalischen Bereich, aber auch beim Kochen neutraler bzw. gepufferter Lösungen können Disulfidgehalt und insbesondere die Festigkeit abnehmen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Nestle, K. Th.-Karlsruhe, **Glas als Düngemittel.** (Glastechn. Ber. **28,** 194, 1955). (3¼ S.)

Infolge der intensiven landwirtschaftlichen Bodennutzung verarmt der Boden an Spurenelementen, vor allem an Cu, Zn, Mn, Mo, B, die für ein normales Pflanzenwachstum lebensnotwendig sind. Versuche, diese Elemente dem Boden durch Bestreuung oder Besprühung mit Salzen oder Salzlösungen wieder zuzuführen, waren nicht befriedigend. Verf. beschreibt zwei amerikanische Verfahren, die auf der Verwendung nicht zu rasch, aber auch nicht zu langsam hydrolysierender Gläser beruhen, denen diese Elemente zugefrittet sind, und die die Pflanzen auf Jahre hinaus mit diesen Spurenelementen versorgen. Diese Glasdüngemittel müssen allerdings im richtigen physiologischen Verhältnis und in zuträglicher Menge, aber auch individuell bezüglich der Pflanzen- und Bodenarten zugeführt werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Bruyn, P. L. de-Cambridge, Mass., **Flotation of Quartz by Cationic Collectors** (Flotation von Quarz mit kationischen Sammlern). (Mining Eng. **7,** 291, 1955). (6 S.)

Für die Zwecke der Flotationstechnik wurden quantitative Adsorptionsmessungen des „Kollektors" Dodecylammoniumacetat, radioaktiv (^{14}C) an der Stelle nächst der polaren Gruppe markiert, an Quarzpulver durchgeführt. In einem weiten Konzentrationsbereich von 10^{-7} bis etwa 10^{-2} Mol/l, jedenfalls unter der kritischen Konzentration der Mizellbildung, bei t = 20—28° C wurde die Adsorptionsdichte (Γ) als Funktion der Salzkonzentration (c) bei zunächst neutralem p_H untersucht und bis $c \sim 2 \times 10^{-4}$ mol/l eine Proportionalität zu $\sqrt{c}$, darüber hinaus, stärker zunehmend, zu $c^{1.16}$ gefun-

n. Die Löslichkeit des Salzes war vorher nach rschiedenen Methoden zu 2×10^{-5} mol/l ± 10 % estimmt. Eine monomolekulare Schicht würde die uarzoberfläche bedecken bei etwa 10^{-3} mol/l, wähnd noch bei 10^{-4} mol/l nur etwa 11 % bedeckt nd — vorausgesetzt ist dabei die etwa senkrechte nheftung des Ions mit seinem polaren Ende und e vom Ref. inzwischen allerdings einer gewissen ritik unterzogene Annahme von Gaudin einer ittleren Einheitsfläche von 23.4 Å² pro Adsorpnsstelle. Gaudin & Bloecher fanden früher gleichen System um etwa 40 % niedrigere Werte! uch verwendeten diese den schlechteren Wert von .3 Å² statt 19 A² für die von einem adsorbierten r-Atom eingenommenen Oberfläche [BET-Meode der Oberflächenbestimmung]). — Im sauren ebiet hat für Konzentrationen des Kollektors über $\times 10^{-4}$ mol/l eine Änderung des p_H einen überschend geringen Einfluß auf die Adsorptionschte. Bei niedrigeren Konzentrationen steigt die sorbierte Menge mit dem p_H ausgesprochener. alkalischen p_H-Bereich steigt Γ mit p_H bei konnter c. — Die kritischen oberen p_H-Werte für e Quarzflotation, nach dem Vakuumflotationst von Schuhmann u. Prakash (Trans. AIME 7, 1950) ermittelt, scheinen mit 12.2 unabhängig n der Verwendung homologer primärer Aminetate mit verschiedener Kettenlänge und von der nzentration dieser Kollektoren. Im sauren Beich ist der kritische p_H-Wert etwas ungenauer zu definiert. Nach der Gestalt der kritischen $p_H$urven im Zwischengebiet ist der Adsorptionsmeanismus überall der gleiche: das Adsorbat ist das n, nicht das Molekül. Eine Beziehungsetzung der sorptionsmessungen und Flotationsbedingungen rt Verf. im wesentlichen zu dem wichtigen luß, daß ziemlich weitgehend in diesem p_H-Bech eine kritische Oberflächenbelegung des Quars durch den Kollektor von etwa nur 5 % existiert, nz anders als bei dem Verhalten von Xanthaten n Sulfiden gegenüber. Das Ergebnis veranlaßt einer Modellvorstellung der Quarzgrenzfläche in r Flotation auf der Grundlage der elektrischen ppelschicht und eines potentialbestimmenden nflusses des p_H, was durch weitere Adsorptionsthermen für saure und alkalische p_H erhärtet rden soll.

H. Seifert (Münster/Westf.)

Saalfeld, H.-Würzburg, **Hydrothermale Bildung von Tonmineralen aus Metakaolin.** (Ber. sch. Keram. Ges. **32,** 150, 1955). (2¾ S.)

Metakaolin, das amorphe Zerfallsprodukt des olinites zwischen 600 und 900°, kann hydrother-l im Autoklaven bei 300° und 100 at rehydratirt werden. Es zeigt sich, daß die hydrothermalen odukte eine Fireclay-Struktur haben, d. h. eine ch weniger strenge Lagenordnung gekennzeichne Kaolinit-Struktur, wobei gleichzeitig auch erhte isomorphe Vertretungen von Al- für Si-Ionen kommen. Je höher die Herstellungstemperatur Metakaolins war, desto größer ist die Unordng. Da diese Unordnung eine Schwächung der serstoffbrückenbindung und damit der Kohänskräfte zwischen den Plättchen bedingt, zeigen Fireclay-Minerale einen höheren Dispersisgrad als die Kaoline und damit auch höhere stizität.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kühne, K.-Jena, **Untersuchungen über die genschaften hochkieselsäurehaltiger Gläser, beglich der ins Glas eingebauten Ionen und deren Stellung im periodischen System der Elemente.** (Silikattechn. **5,** 190, 1955). (10½ S.)

Verf. unternimmt den Versuch, unter Verwendung von „Ultra-mikroporöser Gläser" (vgl. nachstehendes Referat) eine Übersicht über die spezifische Wirkung verschiedener Ionen auf das SiO_4-Netzwerk bezüglich des elektrischen Widerstandes, der Lichtbrechung und der Wichte zu gewinnen und aus diesen Feststellungen energetische Betrachtungen über die Ablösearbeit und Bindungsenergie dieser netzwerkändernden Ionen anzustellen. Es ergeben sich aus der Einführung von 42 verschiedenen Kationen in diese Gläser Überblicke über die Abhängigkeit der räumlichen Konstitution und der energetischen Verhältnisse im Aufbau von Silikatgläsern, wobei dieser Betrachtung die erweiterte Zachariasen'sche Netzwerktheorie zugrunde gelegt wurde. Die Ergebnisse sind diagrammatisch dargestellt und zeigen die Änderungen der Glaseigenschaften in Abhängigkeit von der Stellung der Ionen im periodischen System, d. h. von Ionengröße und Ionenladung. Sie lassen sich im Einzelnen nicht kurz referieren, aber jedem, der sich für die konstitutionellen Verhältnisse der Gläser interessiert, sei das Studium dieser Arbeit empfohlen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kühne, K.-Jena, **Eigenschaften und Struktur ultra-mikroporöser Gläser.** (Z. phys. Chem. **204,** 20, 1955). (22½ S.)

Nach M. E. Nordberg und H. P. Hood (Amerikanische Patente der Jahre 1934 bis 42) gibt es Gläser bestimmter Zusammensetzung, die bei bestimmten Wärmebehandlungen eine Entmischung in eine wasserlösliche und wasserunlösliche Komponente zerfallen. Nach dem Auslaugen bleibt dann ein außerordentlich feinporiges Glas zurück. Verf. untersucht solche „ultra-mikroporöse Gläser" im System $Na_2O/SiO_2/B_2O_3$. Sie können, je nach der Porengröße, die zwischen 20 und 60 Å schwanken kann, völlig durchsichtig, aber auch undurchsichtig sein. Beim Auslaugungsprozeß erleiden sie Volumenveränderungen, die je nach dem Alkaligehalt der Gläser positiv oder negativ sind. Die ultramikroporösen Gläser zeigen ein außerordentlich starkes Adsorptionsvermögen sowohl für H_2O als auch für Farbstoffe, jedoch nicht für saure. Spektralanalytische Versuche zeigten, daß die Farbstoffmoleküle dabei starke Deformation erleiden. Die Adsorption beschränkt sich im Wesentlichen auf Dipolmolekeln, aber auch auf Kationen. Da die Farbstoffadsorption (Anilingrün) bei 20° irreversibel, bei 40° jedoch teilweise reversibel ist, wird geschlossen, daß im ersteren Falle mono-, im letzteren polymolekulare Schichten gebildet werden. Das ultra-mikroporöse Glas zeigt im Debye-Scherrer-Diagramm einen intensiveren Beugungshof als das gleiche, gesinterte Glas, was mit der Annahme einer großen Anzahl energetischer Fehlstellen erklärt wird. Verf. erläutert die Eigenschaften dieser Gläser an Hand der bekannten Strukturtheorie des Glases als $[SiO_4]$-, $[BO_4]$- bzw. $[BO_3]$-Netzwerk.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Siegel, H.-Hagen, **Über die Zusammenhänge zwischen den viskosen und den mechanischen Eigenschaften der Bentonite.** (Gießerei **42,** 176, 1955). (11 S.)

An Hand umfangreicher Untersuchungen an Bentonitsanden wurden die Zusammenhänge zwischen

den Trocknungs- und Verfestigungsvorgängen und deren Beeinflussung durch die viskosen Eigenschaften der verwendeten Bentonite weitgehend geklärt.

F. Peters (Hagen).

15. Metallforschung

Hauk, V.-Aachen, **Über Eigenspannungen nach plastischer Zugverformung.** (Z. Metallkde. **46,** 33, 1955). (6 S.)

Die vorliegende Arbeit soll u. a. Einblick in die Funktion intermetallischer Phasen auf die Ausbildung des Eigenspannungszustandes bringen. Drei Stahlproben und eine Aluminium-Magnesium-Kupferlegierung wurden einer Wärmebehandlung unterworfen und verstreckt (bei Stahl 4,3—4,9 % bleibende Dehnung). Die Gitterkonstanten wurden röntgenographisch ermittelt. Alle Proben zeigten die Ausbildung eines zweiachsigen Eigenspannungszustandes. Die Eigenspannung in der Zugrichtung ist größer als senkrecht dazu. Aus der Diskussion der Versuchsergebnisse läßt sich u. a. Folgendes feststellen: Sobald die Streckgrenze überschritten ist, beginnen die Gefügekörner im homogenen Material bei verschiedenen Spannungen, die von der Lage zur Verformungsrichtung abhängen, zu fließen. Bei inhomogenen Stoffen werden die zuerst fließenden Bereiche nach der Entlastung von den rein elastisch-reagierenden Bereichen unter Druckspannung gesetzt. Sind die beiden Phasen orientiert verwachsen, so lassen sich über größere Bereiche konstante Spannungszustände beobachten, die aber bezogen auf das Grundgefüge stark anisotrop sein können.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Pelzel, -Aachen-Linz/D., **Studien über die Korngestalt und den Gefügeaufbau von Verdüsungspulvern.** (Metall **9,** 81, 1955). (7 S.)

Mitgeteilt werden Beobachtungen über den Einfluß von Legierungszusätzen auf die Korngestalt von Eisen- und Kupferpulvern, die durch Luftverdüsung ihrer Schmelzen gewonnen wurden. Bei Eisen führt die Frischreaktion zwischen flüssigem Oxyd und Kohlenstaub zur Bildung von Hohlkugeln, während geringe Zusätze von Aluminium oder Silizium keinen Einfluß hatten. Der Einfluß verschiedener Zusätze zu Kupfer wird durch das Verhalten der sich bildenden Oxyde auf der Oberfläche des vom Metallstrahl losgerissenen Teilchens bestimmt. Bei Zusatz von Phosphor, Sauerstoff, Blei und Nikkel zu Kupfer entstehen kugelige Teilchen, während Zusätze von Zinn, Zink, Mangan und Aluminium eine spratzige Teilchenform ergeben.

F. Peters (Hagen).

Kutzelnigg, A.-Bielefeld, **Topochemische Umsetzungen mit galvanischen Überzügen zur Erkundung ihres Aufbaues.** (Metalloberfläche **B 7,** 17, 1955). (3½ S.)

Es wurde festgestellt, daß Glanzchrom- und Glanznickelüberzüge elektronenmikroskopisch nicht auflösbar sind. Galvanisch abgeschiedene Silberüberzüge geben bei der Umsetzung mit Eisenchloridlösung violett-braun gefärbte Silberchloridschichten. Aus schwefelkohlenstoffhaltigen Bädern abgeschiedene Silberüberzüge werden durch Eisenchlorid schiefergrau gefärbt. Die gefärbten Silberchloridschichten rekristallisieren rasch und werden dabei weiß. Elektrolytchrom-Flitter lösen sich in 20- bis 50%-iger Eisenchloridlösung bei 85°. Dabei bleiben durchsichtige Häutchen zurück. Elektrolytnickel-Folien lösen sich in 10 %-iger Eisenchloridlösung bei Zimmertemperatur, wobei ein aus „Skelettsubstanz" bestehender brauner, nicht metallischer Film zurückbleibt.

F. Peters (Hagen).

Reininger, H.-Bad Schandau (Elbe), **Neuzeitliche Metallspritzpistolen III.** (Metalloberfläche **A 9,** 33, 1955). (8½ S.)

Als Fortsetzung vorausgegangener Berichte über Metallspritzpistolen (Metalloberfläche A 6, 87, 102, 1952 u. A 7, 40, 1953) werden weitere Metallspritzpistolen bzw. Maschinen in- und ausländischer Erzeugung beschrieben, die Metalldrähte und -pulver sowie vorgeschmolzenes Metall verspritzen und mit Gas oder elektrisch beheizt werden.

F. Peters (Hagen).

Barghoorn, H.-Dresden, **Vergleichende Untersuchungen von Schichtdicken-Meßverfahren.** (Metalloberfläche **B7,** 8, 20, 36, 1955). (11½ S.)

Bei der vergleichenden Untersuchung der Verfahren, die in der Praxis für die Bestimmung von galvanisch oder durch Tauchverfahren hergestellten Schichten mit Dicken zwischen 1 µ und 100 µ bzw. als Sonderfall von Chromschichten von 0,3 bis 1 µ Dicke gebräuchlich sind, zeigte sich in Bezug auf ihre Fehlermöglichkeiten, daß die Messung mit Feinzeigern, und von diesen besonders die mit dem Ultraoptimeter, die genauesten Werte lieferte. Die geringste erreichbare Meßunsicherheit beträgt in diesem Fall ± 0,04 µ. Es wurden deshalb einige Schichten mit nach diesem Verfahren bestimmter Dicke zur Beurteilung der übrigen Meßmethoden verwendet. Hierbei wurde festgestellt, daß beim mikroskopisch ausgemessenen Querschliff mit einem von der Schichtdicke unabhängigen Fehler von ± 1 µ, und bei der Wägemethode mit einem solchen von etwa 1% der Schichtdicke gerechnet werden muß.

Die zerstörungsfrei arbeitenden elektrischen Meßverfahren sind bei Schichtdicken bis zu 10 µ ungenau. Sie ergeben bei Dicken bis 20 µ immer noch Fehler von ± 20%, während erst bei noch größeren Dicken Fehler von ± 10% zu erwarten sind. Mit einem von Berthold beschriebenen Gerät sind bedeutend geringere Fehler zu erwarten.

Die Tropf- und Strahlverfahren sind etwas genauer (Fehler ± 10% des Mindestwertes), während das zur Bestimmung der Dicke von Chromschichten unter 1 µ vorgeschlagene Tüpfelverfahren zu große Abweichungen gegenüber den mit anderen Meßverfahren gefundenen Werten ergab und deshalb noch nicht für die Praxis empfohlen werden kann.

F. Peters (Hagen).

Lorenz, W.-Leipzig, **Fremdstoffeinflüsse auf die Kapazität der Eisenpulver-Elektrode im alkalischen Akkumulator.** (Angew. Chem. **66,** 591, 1954). (2 S.)

Nach Darlegung der kapazitätsbestimmenden Faktoren bei Eisenpulver Elektroden wird über den Einfluß von Quecksilber, Eisen (III)-Oxyden, Man-

a, Calziumoxyd, Aluminiumoxyd auf den Kapa-
itsverlauf von Eisenpulver-Elektroden bei auf-
anderfolgenden Lade-Entlade-Zyklen berichtet.

F. Peters (Hagen).

Wegener, W.-Mannheim, **Das Verhalten des rmsandes während des Form- und Gießvorganges Grauguß und die Prüfung der Formsandeigen-aften.** (Gießerei **42,** 254, 1955). (5 S.)

Über die bekannten Formsand-Prüfverfahren d eine Übersicht gegeben, und deren Bedeutung die Verformungseigenschaften des Sandes wird ersucht. Zur Ermittlung der wichtigsten Verfor-ngseigenschaften des Sandes, der Plastizität, wird einfaches Verfahren vorgeschlagen, nach dem Plastizität durch die Eindringtiefe einer koni-en Nadel gemessen wird. Die Eindringtiefe ist h Wassergehalt etwa proportional.

Untersucht wurde weiterhin die Wirkung des hlenstaubes an Hand von Schrifttumsangaben, spielen aus der Betriebspraxis, Versuchen und roskopischen Untersuchungen. Es ist gezeigt, daß der Kohlenstaub wie bei der Verkokung ver-. Die Wirkung der Kohle kommt nur durch die flüssigung und Verkokung zustande, wodurch Schutzschicht auf dem Sandkorn erzeugt wird, daß die Kohle nicht nur das Anbrennen verhin-, sondern auch das Schülpen, da sie bei richtiger ierung die Reaktion zwischen Sand und Schmelze erbindet. Bezüglich der Gasdurchlässigkeit wurde gestellt, daß eine derartige Prüfung bei formge-tem Wassergehalt keine Schlüsse auf das Ver-en beim Gießen zuläßt. Vielmehr muß die Gas-chlässigkeit bei kritischem Wassergehalt fest-ellt werden, der etwa 4% höher liegt als der ngerechte.

Wichtig ist die richtige Wahl der Kohlenstaub-nung und Kohlenart, da der Kohlenstaub die sche Gasdurchlässigkeit maßgeblich beeinflußt. geschlagen wird die Verwendung von Fettkoh-taub angepaßter Körnung.

um Ausbau der Formsand-Prüfverfahren wer-geeignete Vorschläge gemacht.

F. Peters (Hagen).

16. Schmiermittel und Brennstoffe

hlmann, F. W.-Berlin-Zehlendorf, **Molyb-disulfid in der Schmiertechnik.** (Metall **9,** 88,). (2½ S.)

olybdändisulfid soll aufgrund seiner hoher k- und Temperaturbeständigkeit sowie seiner nderen Schmiereigenschaften dort als Sonder-hierstoff eingesetzt werden, wo die Leistungs-ze normaler Schmiermittel überschritten wird. rzüge von Molybdändisulfid auf Lager- oder flichen dienen bei Zerfall des flüssigen Schmier-ilms bei zu hoher Druckbelastung oder zu en Umlaufgeschwindigkeiten als Schmierkraft-rve mit den dem Molybdändisulfid eigenen Not-eigenschaften. Die Schmierkraft des Molybdän-lfids ist noch bei Drucken von etwa 20000 kg/ konstant. Nur reinste Molybdändisulfide mit hmäßiger Feinstkorngröße bieten Gewähr für volle Leistungsfähigkeit dieses Schmierstoffes. Verwendung von Molybdändisulfid in Verbin-g mit Ölen, Fetten, Siliconen, Stabilisatoren usw. sen die besten Mischungsverhältnisse je nach gewünschten Schmierzweck erarbeitet werden, denn empirisches Mischen oder Aufschwemmen von Molybdändisulfid in Ölen oder anderen Flüssigkeiten führt zu Fehlschlägen.

F. Peters (Hagen).

Ertle, H. J.-Solingen, **Möglichkeit und Grenzen der stufenweisen Steinkohle-Flotation zur Senkung des Gehalts an feinkonkretionär eingesprengtem Schwefelkies.** (Erdöl u. Kohle **8,** 243, 1955). (4½ S.)

Eine schädliche Verunreinigung der Steinkohle ist für die Verkokung der Schwefel. Während nach neueren Untersuchungen organisch gebundener Schwefel weitgehend im Koks verbleibt, müssen die Bemühungen auf Beseitigung des anorganisch gebundenen Schwefels, als FeS_2 fein konkretionär eingesprengt (oft $< 10\,\mu$), gerichtet sein. Versuche mit einer niedersächsichen Wealdenkohle sollten feststellen, in welchem Maße Flotation dazu geeignet ist. Die Kohle besteht vorwiegend aus gering tonig verunreinigtem Vitrit (80—100% des Flözes) mit 22% flüchtigen Bestandteilen und führt bei 4—6% Gesamtschwefel Kieskonkretionen mit $> 3.5\%$—4% S; die Asche hat hohen Anteil an SiO_2. Stufenweise Flotation mit Zwischenzerkleinerung, gegebenenfalls selektiv, ist danach bei weitgehendem Aufschluß (wegen der starken tonigen Verunreinigung!) in Verbindung mit Drücken des Kieses mit Kalk (nach W. Petersen) bis zu einem gewissen Ausmaß (bei etwa 60% des Pyritschwefels) erfolgreich — Flotiermittel auf Phenolbasis (nach A. Götte). Feinste Verwachsungen des Kieses zeitigen aber erhebliche Ausbringensverluste, die die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in Frage stellen können (vgl. die beigegebenen Mikrophotos von Körneranschliffpräparaten).

H. Seifert (Münster/W.)

Rumpf, K.-Hamburg, **Berechnung des Viskositäts-Index (V. I.).** (Erdöl u. Kohle **8,** 308, 1955). (4 S.)

Da sich heute die Bestimmung des Viskositätsindex (V. I.) nach DIN-Blatt 51 563 zur Kennzeichnung von Ölen vielfach praktisch unzulänglich erweist, wird zunächst nochmals die zugrundeliegende ASTM-Methode D 567/53 wiedergegeben. Um die angedeuteten Mängel der Methode solange zu überbrücken, bis auf internationaler Basis ein neuer zweckmäßiger Test entwickelt ist, schlägt der Verfasser hier eine modifizierte Übergangslösung vor.

Mit Hilfe einer empirischen Viskositätstemperaturbezeichnung von Walther wird eine Methode entwickelt, die ohne größeren Aufwand den Viskositätsindex zu bestimmen gestattet. Mit zwei Viskositätsmessungen bei zwei Temperaturen kann der V. I. aus einem Diagramm abgelesen werden. Die Werte sind eindeutig und erfassen auch das Gebiet für V. I. größer 140.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Umstätter, H.-Berlin, **Die Erhöhung der Tragfähigkeit des Schmierfilmes durch rheologisch wirksame Zusätze.** (Erdöl u. Kohle **8,** 305, 1955). (3 S.)

Schmieröle mit lyophilem Kolloidzusatz sind strukturviskos. Um die in Gleitlagern auftretenden Geschwindigkeitsgefälle meßtechnisch nachzubilden, wurde ein spezielles Kapillarviskosimeter entwickelt. Der Wendepunkt der Viskositäts-Ge-

schwindigkeitsgefällkurven liegt bei umso kleineren Geschwindigkeitsgefällewerten, je höher das Molekulargewicht des kolloidalen Zusatzes zum Schmieröl ist. Die am Beispiel von Dekalin mit Zusätzen verschiedener Oppanole durchgeführten Messungen zeigen ferner, daß dieser Befund unabhängig von der Kolloidkonzentration ist. Wählt man das Molekulargewicht des Kolloids entsprechend, dann kann dadurch der Wendepunkt der Fließkurve dem Arbeitsbereich eines Gleitlagers angepaßt werden. Auf einem Lagerprüfstand wurde ferner gezeigt, daß die sog. Stribeck-Kurve (reziproke Sommerfeldzahl aufgezeichnet gegen den Reibungskoeffizienten) für Öle mit strukturviskosen Komponenten flacher verläuft als für normale Öle. Dadurch wirken sich Änderungen der reziproken Sommerfeldzahlen nicht so stark auf die Reibungskoeffizienten aus.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Umstätter, H.-Berlin-Dahlem, **Kälteviskosimetrie.** (Erdöl u. Kohle **8,** 20, 1955). (4 S.)

Die Viskosität tieftemperaturbeständiger Öle wurde in verschiedenen Rotationsviskosimetern gemessen. Mit dem sog. Thixotrometer (Rotationsviskosimeter nach dem Couette-Prinzip) ergaben sich Viskositäten mit etwa + 3% Genauigkeit. Sobald Reifbildung am Gerät einsetzt, ist dem Meßbereich temperaturmäßig nach unten eine Grenze gesetzt. Das Rheometer (Rotationsviskosimeter mit einem konzentrisch gelagerten Kegelpaar) erlaubt Messungen bis zu —40°C, darunter werden die zur Temperierung erforderlichen Kälteleistungen zu groß. Demgegenüber bietet das Fernviskosimeter der MPA insofern Vorteile, weil es nur geringe Kälteleistungen benötigt. Bei diesem Gerät dienen an dünnen Stahldrähten aufgehängte Stahlkugeln (Durchmesser größenordnungsmäßig 1 cm und kleiner) als Rotationskörper. Den Antrieb der Kugeln besorgt ein kleiner Getriebemotor, der durch eine Brückenschaltung mit Glimmspannungsteiler oder magnetischem Spannungskonstanthalter gespeist wird. Die Viskosität errechnet sich dann aus der Stromstärke, der Klemmenspannung, dem Spannungsabfall, der relativen Schichtdicke und zwei durch Eichung zu bestimmenden Konstanten. Das als Kälteviskosimeter aufgebaute Gerät läßt entsprechend der Kälteleistung des Aggregates bis — 47°C rasche und sichere Messungen zu.

Aus vergleichenden Betrachtungen über Viskositäts-Temperatur-Beziehungen wird ein Verfahren abgeleitet, das gestattet, graphisch innerhalb einer gewissen Fehlergrenze die Viskositäten bei tiefen Temperaturen aus Messungen bei höheren Temperaturen zu extrapolieren. Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde praktisch nachgeprüft.

K. Jäckel (Marburg/L.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Sommer, O.-Datteln, **Ein neues Verfahren zur Kennzeichnung des Trennergebnisses bei Aufbereitungsvorgängen** (Glückauf **91,** 878, 1955). (11 S.)

Das neu entwickelte Verfahren zur Kennzeichnung von Trennergebnissen in der Aufbereitung beruht auf einem Vergleich der Erzeugnisse einer technischen, fehlerhaften Trennung mit denjenigen der fehlerfreien Trennung. Die dabei verwendeten Kenngrößen werden als das Verhältnis von Streckenlängen oder Flächen in Strecken- oder Dreiecksdiagrammen gebildet, deren Seiten in 100 Anteile derjenigen Reinsorten geteilt sind, deren Trennungen angestrebt werden.

Die Erzeugnisse der fehlerfreien Trennung werden durch die Eckpunkte des Koordinatensystems ausgedrückt. In Sonderfällen können es auch Punkte auf den Begrenzungslinien des Koordinatensystems sein.

Die Zusammensetzung der Erzeugnisse der fehlerhaften, technischen Trennung wird durch Punkte wiedergegeben, die im Innern der Strecken- oder Dreiecksdiagramme liegen.

Mit Hilfe des Verfahrens können von der Zusammensetzung des Aufgabegutes abhängige Vollkommenheitsgrade der Anreicherung der Reinsorten und davon unabhängige Vollkommenheitsgrade der Trennung zwischen den Erzeugnissen ermittelt werden, die sowohl Teiltrennvorgänge als auch den Gesamttrennvorgang kennzeichnen.

Das Verfahren ist bei allen Arten von Zweigutscheidung und Dreigutscheidung anwendbar.

F. Peters (Hagen)

Mayer, F. W.-Berlin, **Über die Kenngrößen zur Beurteilung der Eigenschaften von Schwertrüben in Erzaufbereitungsanlagen** (Erzmetall **8,** 138, 1955). (8½ S.)

Zur Beurteilung der Eigenschaften in Erzaufbereitungsanlagen muß man zwischen quantitativen und qualitativen Kenngrößen unterscheiden. Die Beziehungen zwischen den einzelnen quantitativen Kenngrößen, z. B. Schwerstoffgehalt, spez. Gewicht des Feststoffes, Wichte der Trübe, Feststoff-Volumenanteil in Prozenten, lassen sich einem Diagramm entnehmen, dessen Aufbau und Anwendung beschrieben wird. Mit Hilfe neuer Formeln wird das Verhalten von Schwerstofftrüben beim Eindringen von Abrieb untersucht. Qualitative Kenngrößen sind die Konsistenz und die Instabilität. Auf Grund eines Modellbildes von der räumlichen Verteilung der Körnchen im Medium einer Trübe werden die Erscheinungen und das Wesen der Konsistenz erklärt. Eine einfache Vorrichtung für die Beobachtung bzw. Bestimmung des kritischen Feststoff-Volumenanteils im Betrieb wird beschrieben. Abschließend werden kurze Bemerkungen über die Instabilität von Trüben gemacht.

F. Peters (Hagen)

Berichtigung

zur Arbeit

„Bemerkungen zum Problem der Viskositätsmessungen bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten"

Von W. Fritz und H. Kroepelin-Braunschweig

Kolloid-Z. **140,** 149 (1955)

Auf Seite 152 rechte Spalte in der vierten Zeile nach der Formel 9 lies: statt „beim Kapillarviskosimeter": „bei Newtonschen Flüssigkeiten".

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

THE FARADAY SOCIETY

A GENERAL DISCUSSION
on
MEMBRANE PHENOMENA

will be held at

The University of Nottingham, from the 10 — 12th April 1956

The Discussion, which is being arranged by the Colloid and Biophysics Committee of the Faraday Society, will be confined to some Compact und Microporous Membranes and will be sub-divided into the following sections:

I. Theory of Membrane Phenomena.
II. Properties and Applications of particular Membranes, such as: oil films, colloidion, cellophane, clay, keratin and ion exchange resins.
III. Biological Membranes.

Full particulars regarding application for accomodation and preprints will be issued in due course. The Faraday Society, 6, Gray's Inn Square, London, W. C. 1.

THE FARADAY SOCIETY

A GENERAL DISCUSSION
on
THE PHYSICAL CHEMISTRY OF PROCESSES AT HIGH PRESSURES

will be held at

The University of Glasgow, from the 20 — 21st September, 1956.

The Discussion will be confined to physico-chemical processes at high pressures at both low and high temperatures and will be sub-divided into the following sections:

I. Theoretical.
II. Equations of state, physical properties and thermodynamic transformations.
III. Chemical reactions and transformations.
IV. Detonation and other high temperature phenomena at high pressures.

Contributions are invited, and summaries showing the scope of the proposed papers should be submitted not later than the 30th September, 1955, to:
The Secretary, The Faraday Society, 6 Gray's Inn Square, London, W. C. 1.

FILED IN STACKS

Soeben erscheint:

REINHARD KRZIKALLA

Rechentafeln zur chemischen Elementar-Analyse

1. zur Berechnung der prozentualen Elementarzusammensetzung einer chemischen Verbindung.
   Die Tabelle erlaubt das Aufsuchen der Prozentzahlen unabhängig von der Elementarzusammensetzung.
2. zum Aufstellen einer Bruttoformel aus gefundenen Prozentzahlen.
   Die Ermittlung einer Bruttoformel aus den Analysenwerten wird hier zum erstenmal in einer allgemein anwendbaren Form geboten. Kleine Analysenfehler stören nicht.

Übersichtlich — umfassend — genau

1955. 232 Seiten. Kunststoffeinband DM 12,—

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 61)

Von Dr. Fritz Heepe

Med. Univ.-Klinik Münster i. W.

XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. 1953
Brosch. DM 30,—, Ganzl. DM 32,—

Der Monographie kommt in vieler Beziehung ein besonderes Interesse zu. Sie stellt geradezu eine minutiöse zusammenfassende Darstellung der gesamten Literatur auf dem fast unübersehbaren Gebiet der unspezifischen Bluteiweissreaktionen dar und bildet damit heute ... eine begrüssenswerte Neuerscheinung.

Klinische Wochenschrift

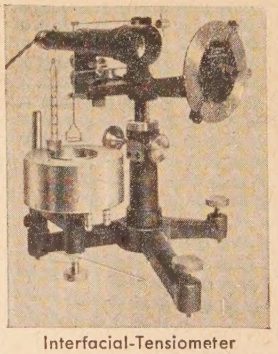
Das Buch verdient durch seine Vollständigkeit und die Gewissenhaftigkeit der kritischen Sichtung einen grossen Leserkreis.

Deutsche medizinische Wochenschrift

Aus all diesen Gründen kann das Buch für alle einschlägigen wissenschaftlichen Institute auf das beste empfohlen werden. Auch der praktische Arzt wird es mit dem Vorteil benützen ... die technische Assistentin wird es als Nachschlagwerk begrüssen.

Röntgen- und Laboratoriumspraxis

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39 a

Wo fehlt eine?

Wir liefern alle Marken gegen bequeme Monatsraten, Anzahlung schon ab 4.- Postkarte genügt und Sie erhalten kostenlos unseren großen Schreibmaschinen-Ratgeber Nr. 339 C

NOTHEL+CO·Göttingen

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Verlages Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt bei. Wir bitten die Leser um Beachtung.